

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

_____ В.Л. Чумак

«___» _____ 2020 р.

**ДИПЛОМНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТРА

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»,

освітньо-професійної програми «Хімічні технології високомолекулярних сполук»

**Тема: «Модифікація гумових композиційних матеріалів вуглецевими
нанотрубками»**

Виконавець: студентка групи ХС 206М Куцак Н.С.

Керівник: доцент, к.х.н. _____

Трачевський В.В.

Консультант розділу «Охорона праці»: _____

Халмурадов Б.Д.

Консультант розділу «Охорона навколишнього
середовища»: _____

Дмитруха Т.І.

Нормоконтролер: _____

Столярова Н.В.

КИЇВ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

Спеціалізація: 161 «Хімічні технології високомолекулярних сполук»

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

_____ В.Л. Чумак

«__» _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

Куцак Надії Сергіївни

1. Тема роботи: **«Модифікація гумових композиційних матеріалів вуглецевими нанотрубками»** затверджена наказом ректора від «19» листопада 2019 р. №2687/шт.
2. Термін виконання роботи: з 16.10.2019 по 05.02.2020 р.
3. Вихідні дані до роботи:
 - бутадієн-стирольний каучук;
 - вуглецеві нанотрубки.
4. Зміст пояснювальної записки: Перелік умовних позначень та скорочень. Вступ. Основна частина. 1. Огляд літературних джерел. 2. Використані матеріали та методи дослідження. 3. Експериментальна частина. 4. Охорона навколишнього середовища. 5. Охорона праці. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: таблиці, рисунки, графіки.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Огляд наукової літератури та оформлення літературного огляду	15.10.2019-15.11.2019	
2.	Вибір оптимального методу модифікації та одержання зразків.	18.11.19-22.11.19	
3.	Дослідження фізико-механічних характеристик зразків	25.11.19-20.12.19	
4.	Аналіз отриманих експериментальних залежностей	20.12.2019-23.12.2019	
5	Обробка і узагальнення експериментальних результатів	23.12.2019-14.01.2020	
6	Розробка розділів охорони праці та охорони навколишнього середовища	15.01.2020-26.01.2020	
7	Оформлення дипломної роботи та підготовка доповіді до захисту	27.01.2020-05.02.2020	

7. Консультація з окремих розділів:

Розділ	Консультант	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона праці	доц., к.м.н. Халмурадов Б.Д.		
Охорона навколишнього середовища	доц., к.т.н. Дмитруха Т.І..		

8. Дата видачі завдання: «15» жовтня 2019 р.

Керівник дипломної роботи: _____ Трачевський В.В.

Завдання прийняв до виконання: _____ Куцак Н.С.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Модифікація гумових композиційних матеріалів вуглецевими нанотрубками»: 98 с., 13 рис., 9 табл., 54 літературних джерела.

Об'єкт дослідження – технологія отримання гуми на основі бутадієн-стирольного каучука спеціального призначення, модифікованого вуглецевими нанотрубками.

Предмет дослідження – фізико-механічні та експлуатаційні характеристики одержаних модифікованих зразків каучуків та гуми.

Мета роботи – вивчення впливу процесів модифікації гуми на основі бутадієн-стирольного каучука спеціального призначення вуглецевими нанотрубками на фізико-механічні та експлуатаційні характеристики модифікованих зразків каучуків та гуми.

Методи дослідження - електроніко-мікроскопічний, фізико-механічний.

Отримані результати та їх новизна – досліджені механічні та експлуатаційні характеристики бутадієн-стирольного каучука спеціального призначення, структурованих вуглецевими нанотрубками. Показана ефективність покращення механічних та експлуатаційних характеристик бутадієн-стирольного каучука модифікуванням вуглецевими нанотрубками.

Значущість виконаної роботи та висновки – розроблені технологічні процеси отримання каучукових композицій, модифікованих вуглецевими наноматеріалами, що дозволяє отримувати гуми з покращеними механічними та експлуатаційні характеристики, а це розширює можливості для їхнього практичного застосування в багатьох галузях промисловості.

Рекомендації щодо використання результатів – отримані результати показують ефективність модифікування бутадієн-стирольного каучуку для отримання гум з високими механічними властивостями та необхідними

експлуатаційними характеристиками, що розширює їх область промислового використання.

Прогнозні припущення про розвиток об'єкту та предмету дослідження - доцільно продовжувати роботу по удосконаленню технологічних процесів модифікування синтетичних каучукі.

Результати магістерської роботи рекомендується використовувати під час проведення наукових досліджень та в практичній діяльності фахівців хіміків.

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ, БУТАДІЄН-СТИРОЛЬНИЙ КАУЧУК,
МОДИФІКАЦІЯ, ВУЛКАНІЗАЦІЯ, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ,
ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

ЗМІСТ

ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	14
1.1. Технологічні процеси модифікація гумових полімерно композиційних матеріали та нанотрубок	14
1.2. Вуглецеві наноматеріали	28
1.3. Бутадієн-стирольний каучук, його властивості та застосування.....	38
1.4. Висновки до розділу 1	46
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	48
2.1. Зразки для досліджень.....	48
2.2. Методи дослідження.....	52
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	61
3.1. Дослідження отриманих експериментальних зразків.....	61
3.2. Аналіз та оцінка отриманих результатів	64
3.3. Висновки до розділу 3	69
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	70
4.1. Характеристика виробництва еластомерів.....	70
4.2. Методи переробки відходів гумо-технічних виробів	73
4.3. Законодавча база захисту навколишнього середовища на хімічному підприємстві	77
4.4. Висновки до розділу 4	81
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ.....	83
5.1. Аналіз умов праці	83
5.1.1. Організація робочого місця	83
5.1.2. Мікроклімат виробничих приміщень	84
5.1.3. Виробниче освітлення.....	86
5.1.4. Виробничий шум та вібрації	87
5.1.5. Електробезпека	88
5.1.6. Пожежна безпека	88

5.2. Розрахунок теплового випромінювання.....	91
5.3. Висновки до розділу 5	92
ВИСНОВКИ	93
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	94

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ

БНК – бутадієн-нітрильний каучук;

БШВНТ – багатошарові вуглецеві нанотрубки;

ВНТ – вуглецеві нанотрубки;

ВНВ – вуглецеві нановолокна;

ГТВ - гумо-технічні вироби;

ДБФ – дибутилфталат;

ПКМ – полімерні композиційні матеріали;

БСК – бутадієн-стирольний каучук;

Мас. ч. – масові частини;

НК – натуральний каучук;

ТВ – технічний вуглець;

ТРГ – терморозширений графіт;

ПЕМ - просвічуюча електронна мікроскопія;

ВРЕМ - електронна мікроскопія високого розділення;

СЕМ - сканувальна електронна мікроскопія.

ВСТУП

Актуальність теми. Розвиток сучасної техніки, особливо літакобудівної, неможливий без застосування матеріалів з високими і надвисокими фізико-механічними та експлуатаційними властивостями. Важливе місце серед цих матеріалів посідають полімерні композиційні матеріали (ПКМ), які застосовуються як елементи різних конструкцій та покриттів з спеціальними властивостями, особливо для безпілотних літальних апаратів.

Створення і властивості ПКМ – це актуальна область науки про полімери.

Отримання матеріалів з комплексом нових або поліпшених властивостей, можна забезпечити створенням полімерних композитів, які дають спектр широко функціональних матеріалів для використання в самих різних областях господарства. Великою кількістю своїх властивостей композити значно перевищують традиційні полімерні матеріали і дозволяють створювати нові системи, які задовольняють постійно зростаючі потреби суспільства в нових матеріалах.

Характеристики полімерних матеріалів завжди покращували введенням різноманітних наповнювачів. Як наповнювачі для використовують різні неорганічні та органічні речовини широкого спектра розмірів і форм. Відомо використання таких наповнювачів, як шовк, деревина, скло, вуглецеві волокна та інші вуглецеві матеріали.

Різні структурні модифікації вуглецю, почали відкривати в другій половині XX століття і з часом все більше привертають увагу дослідників, через свої незвичайні властивості. Особливість будови та квантоворозмірні ефекти, властиві нанорозмірним вуглецевим матеріалам. Визначають їх унікальні властивості, які полягають у великій питомій поверхні, високій міцності, електропровідності, можливості ковалентної взаємодії їх поверхні з різними функціональними групами. Данні фактори відкривають широкі перспективи використання

вуглецевих наноматеріалів для модифікації та створення нових типів композитів, які володіють рядом унікальних характеристик.

В даний час одним з головних напрямків використання вуглецевих нанорозмірних наповнювачів є розробка композиційних матеріалів, в тому числі полімерних композиційних матеріалів нового покоління, що володіють підвищеними фізико-механічними, експлуатаційними і функціональними властивостями (електропровідними, радіопоглинаючими, магнітними та ін.). Важливим фактором, що впливає на конкурентоспроможність техніки, є зниження її маси при збереженні високих експлуатаційних характеристик. У зв'язку з цим відкриваються широкі перспективи використання таких ПКМ. Тому завдання надавання ПКМ функціональних фізичних і механічних властивостей, характерних нанорозмірних наповнювачів, при збереженні експлуатаційних характеристик матриці є вкрай актуальною.

Серед різноманітних полімерних матеріалів еластомерні композиції є одними з найважливіших конструкційних складових, які знаходять широке застосування в різних галузях промисловості. Це обумовлюється, перш за все, унікальною здатністю значно деформуватися при порівняно невеликих напругах, змінювати форму при механічному навантаженні, практично зберігаючи постійний об'єм, відновлювати вихідну форму після видалення навантаження, поглинати в процесі деформування і розсіювати при наступному відновленні механічну енергію.

Для збільшення працездатності гумових виробів на основі еластомерних композицій поряд з удосконаленням конструкцій і технології їх виготовлення велике значення має підвищення якості гум, яке може досягатися фізичною і хімічною модифікацією за рахунок застосування нових типів каучуків, наповнювачів, вулканізуючих систем, а також нанесення покриттів на поверхню гумотехнічних виробів.

В даний час великий науковий і практичний інтерес представляє можливість використання наноструктурованих матеріалів в гумах, зокрема вуглецевих, що володіють особливим комплексом властивостей. Одним з таких

перспективних вуглецевмісних наповнювачів є багатошарові вуглецеві нанотрубки (БШВНТ). Дуже цінна якість БШВНТ полягає в тому, що його властивості практично не залежать від температури, звичайно, в межах робочих температур. Володіючи всіма позитивними якостями графіту - термостійкістю, хімічною стійкістю, низьким коефіцієнтом тертя, БШВНТ додатково здобуває зовсім нову властивість - пластичність, яка залишається властивою йому на весь термін служби.

Використання БШВНТ в якості наповнювача зменшує кількість активного наповнювача технічного вуглецю (ТВ). Часткова заміна ТВ в рецептурі сумішей на БШВНТ приводить до підвищення еластичності і фізико-механічних характеристик гум.

Таким чином, застосування в гумовій суміші БШВНТ дозволить отримувати еластомерний ущільнювальний матеріал з поліпшеними фізико-механічними властивостями.

Мета і завдання дипломної роботи. Метою роботи є вивчення впливу технологічних процесів модифікації гуми на основі стиролбутадієнового каучука спеціального призначення вуглецевими нанотрубками на фізико-механічні та експлуатаційні характеристики модифікованих зразків каучуків та гуми.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- проведення аналізу існуючих методів модифікації каучукових і гумових матеріалів;
- вибір об'єктів і методів дослідження;
- одержання модифікованої гумової суміші з різним вмістом БШВНТ, дослідження зміни фізико-механічних та експлуатаційних характеристик одержаних зразків.

Отримані результати та їх новизна. Запропоновані технологічні процеси модифікації гуми на основі стирол бутадієнового каучуку спеціального призначення БШВНТ з метою покращення її фізико-механічних та експлуатаційних характеристик. Показана ефективність використання БШВНТ для модифікації гуми. Використаний БШВНТ в якості наповнювача зменшує

кількість активного наповнювача ТВ. Часткова заміна ТВ в рецептурі сумішей на БШВНТ привела до підвищення еластичності і триботехнічних характеристик гум. Таким чином, застосування в гумовій суміші БШВНТ дозволяє отримати еластомер нового покоління з поліпшеними фізико-механічними властивостями.

Значущість виконаної роботи та висновки. Виконана робота має практичне значення для створення полімерних композицій з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Запропонований технологічний процес модифікації гуми БШВНТ з метою покращення її фізико-механічних та експлуатаційні характеристики є значно надійніший, а спектр його використання надзвичайно широкий. Розв'язання цього питання дозволить покращити експлуатаційні характеристики гуми, що дуже актуально для її використання в літакобудуванні тощо.

Рекомендації щодо використання результатів. Отримані результати показують можливість модифікування гуми БШВНТ для отримання спеціального еластомерного матеріалу з підвищеними експлуатаційними характеристиками, що значно розширює область його промислового використання.

Прогнози і припущення про розвиток об'єкту та предмету дослідження. Доцільно продовжувати роботи по удосконаленню технологічного процесу модифікації гуми на основі стиролбутадієнового каучуку спеціального призначення БШВНТ з метою оптимізації технології.

Результати розробок в області синтезу і виробництва ВНТ, а також композиційних матеріалів на їх основі, свідчать, що ці матеріали в найближчому майбутньому знайдуть ширше застосування у відомих і нових областях [1]. Це обумовлено комплексом унікальних характеристик ВНТ. Одношарові ВНТ мають модуль потужності близько 1 ТПа і міцність на розтяг у 100 разів вищу, ніж у сталі, при співвідношенні густин 1:6 [2]. Це робить багатошарові ВНТ ідеальним наповнювачем для композитів на основі полімерних та інших матриць, враховуючи можливість хімічної функціоналізації поверхневого шару трубки без її повного руйнування. А їхня висока питома теплопровідність близько 2 кВт/(м·К) вздовж трубки, дозволяє створити ефективні теплопровідні

композиційні матеріали (КМ) для відведення тепла від мікросхем та інших елементів електронної апаратури. Висока питома електропровідність ВНТ обґрунтовує їх вибір при створенні провідних композитів з полімерами. ВНТ і ВНВ є одним з перспективних матеріалів для пристроїв зберігання енергії – хімічних джерел струму, суперконденсаторів, паливних елементів, адсорберів водню тощо[3-5]. При цьому енергоємність визначається структурою вуглецевого матеріалу, зокрема, питомою поверхнею, об'ємом і розміром мезопор, утворених зовнішніми поверхнями ВНТ, здатністю нанорозмірних пакетів графеновий шарів у ВНВ до оборотного інтерполювання – деінтерполювання. Для екологічно чистої енергетики важливим є створення матеріалів, здатних оборотно сорбувати водень.

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1. Технологічні процеси модифікація гумових полімерно композиційних матеріали та нанотрубок

Полімерні композиційні матеріали (ПКМ) – це полімерні гетерофазні (двох чи багато компонентні) системи, компоненти яких взаємодіють один з одним і завдяки міжфазним шарам та явищам, утворюють нові властивості [6]. ПКМ складаються з одного чи кількох наповнювачів та полімерної матриці, як, наприклад, гуми, пластмаси та смоли, які є дуже поширеними, відносно недорогими матеріалами, які використовуються в різних галузях господарства. Групуєчи чи змішуючи два або більше матеріала утворюється композит з унікальними новими властивостями, які були недосяжні для кожного матеріалу окремо. Таким чином, наповнення полімерів дозволяє створювати полімерні матеріали з наперед заданими експлуатаційними та технологічними характеристиками [6-7].

ПКМ широко застосовуються в ракето-, авіа-, машинобудуванні та ін. Частка ПКМ, на сьогодні, складає 1,5 % в грошовому еквіваленті всіх матеріалів від світового ринку. Так, наприклад, вуглепластики на основі епоксидних смол, займають, неймовірних, 30–35% в конструкціях планерів та фюзеляжу сучасних літаків [8]. За прогнозами експертів в 2020 році частка композитів в авіаційній техніці складе понад 60%, серед яких понад 30% займатимуть полімерні композиційні матеріали [9].

Полімерними нанокомпозитами називають поєднання полімерної матриці і нанорозмірних домішок, які можуть бути одновимірними (наприклад нанотрубки і волокна), двовимірними (включають в себе шаруваті мінерали, такі, як глини), або трьохвимірними (сферичні частинки). За останні десять років полімерні нанокомпозити викликають значну зацікавленість як в академічних дослідженнях, так і для промислового застосування завдяки своїм видатним механічним

властивостям, таким як пружна жорсткість і міцність при незначній кількості нанодомішки. Це викликано великою площею (в об'ємному співвідношенні) поверхні нанодомішки в порівнянні з мікро- і макродомішками. Полімерні нанокомпозити вогнетривкі, стійкі до подряпин, зносостійкі, їм притаманні специфічні оптичні, магнітні та електричні властивості.

Відповідно до будови макромолекули полімери поділяють на: вуглецеволанцюгові, гетероланцюгові та спряжені (ненасичені). Вуглецеволанцюгові полімери, макромолекули яких мають скелет, побудований з атомів вуглецю, мають найбільше практичне застосування. З них можна утворити синтетичні каучуки, пластмаси, волокна, плівки та ін. Історично саме ці полімери знайшли перше практичне застосування (фенолформальдегідні смоли, синтетичні каучуки, органічне скло та ін.). Багато представників цього класу стали класичними об'єктами для досліджень та створення теорії механічної поведінки твердих тіл.

Варіюванням хімічної структури полімерів вдається істотно змінювати їх хімічні і фізичні властивості. Властивості полімеру залежать від його молекулярної структури, тому зразок з заданими властивостями можна отримати обравши полімер та відповідні методи обробки. Фізичні властивості полімерів визначаються також його кристалічною структурою, тобто тим чи він повністю аморфний, чи частково кристалічний. Механічні властивості полімерів залежать від стереорегуляції їх ланцюгів.

Використовуючи традиційні мікророзмірні наповнювачі, можна оптимізувати властивості композитних матеріалів, але при цьому вміст наповнювача, зазвичай, складає 10–70 %, що супроводжується високою щільністю композиту та високою вартістю наповненого матеріалу. Крім того, модуль пружності і міцність композитів часто не узгоджуються з високою в'язкістю руйнування. Полімерна матриця і мікророзмірні наповнювачі з'єднані один з одним за допомогою слабких міжмолекулярних сил і хімічний зв'язок утворюється рідко [8-10].

Наноккомпозити – унікальні матеріали, вони відрізняються від макро- та мікрокомпозитів граничною поверхнею розділу наповнювач – матриця, великою об'ємною часткою міжфазної границі та малою середньою відстанню між частинками наповнювача. Якщо армуючий матеріал в композиті диспергований на молекулярному рівні (рівень нанометра) і взаємодіє з матрицею хімічними зв'язками, то можна очікувати значного поліпшення механічних властивостей матеріалу або появи несподіваних нових властивостей.

Створення полімерних наноккомпозитів, модифікованих введенням наночастинок, зокрема функціоналізованих частинок, забезпечує зміну структури матриці та значно покращує експлуатаційні характеристики. Перевага нанорозмірних наповнювачів порівняно з мікророзмірними в тому, що навіть їх незначний вміст, призводить до значної зміни властивостей композиту. Літературні дані багатьох досліджень показують, що незначна кількість модифікуючої нанорозмірної добавки, може суттєво, іноді на порядки покращити характеристики полімерів

Додавання ВНТ (1–2 %, а іноді навіть 0,1 – 0,3 %) збільшують модуль пружності та міцність на розрив в рази, при цьому підвищуються теплопровідність, електропровідність та діапазон робочих температур композитів, завдяки підвищенню температури переходу у склоподібний стан. Армування полімерів діоксидом кремнію та вуглецевими волокнами значно підвищує механічні характеристики, зокрема межу міцності, ударну в'язкість та стійкість до руйнування. Це пояснюють тим, що наночастинки впливають на формування надмолекулярної полімерної структури композитів, і тому так суттєво можуть покращувати властивості матеріалу[11].

Надзвичайна міцність ВНТ в поєднанні з іншими властивостями робить їх перспективним армуючим наповнювачем для різних матриць, в тому числі полімерних. Отримані на цей час результати підтверджують високу ефективність нанотрубок як наповнювача. Починаючи з першої роботи у 1994 році, ведуться активні дослідження структурної взаємодії між матрицею та ВНТ і аналіз можливих областей застосування нових матеріалів, цьому сприяє зручність

приготування композитів, обумовлена міцністю і стійкістю ВНТ, які не руйнуються в композиті, а також постійне зниження ціни на нанотрубки та можливість їх промислового синтезу[12].

Гумо-технічні вироби (ГТВ) застосовуються в різних галузях промисловості. При цьому вони повинні мати підвищену працездатність в агресивних середовищах в широкому інтервалі тиску, температур, стійкі до фрикційного зносу, навколишнього середовища та дії атмосфери.

Для забезпечення надійного функціонування ГТВ в вузлах і агрегатах машин розроблені науково обґрунтовані принципи підбору гум, а також підвищення або стабілізація їх якості [13-14].

Варіювання інгредієнтами гумових сумішей (вулканізуючими агентами, прискорювачами і активаторами вулканізації, наповнювачами, пластифікаторами) не дозволяє вирішити багато технічних і технологічних завдань. Тому в гумотехнічній промисловості для поліпшення властивостей гум почали використовувати модифікацію каучуків і гум хімічно активними речовинами, що володіють широким діапазоном дії на їх властивості [15].

Модифікація є одним з найбільш доступних способів поліпшення властивостей гум, так як дозволяє синтезувати гуми з заданими властивостями без істотної зміни технології виробництва ГТВ. Модифікація, що проводиться в повному об'ємі гуми або тільки в поверхневих шарах, може бути спрямована на вирішення різних завдань. До їх числа відносяться:

- поліпшення фізико-механічних і фізико-хімічних характеристик матеріалів і виробів з них;
- підвищення надійності, довговічності виробів (перш всього за рахунок зниження зносу виробів);
- вдосконалення технології виготовлення гумових виробів (нанесення покриттів, розробка високоефективних модифікованих систем);
- поліпшення методів контролю якості матеріалів і виробів.

Методи хімічної та фізичної модифікації гум і виробів з них, дозволяють створити матеріали з покращеними властивостями, які потрібні для різних

галузузей та сфер застосування свої, дозволяють в деяких випадках замінювати більш дорогі і енергоємні інгредієнти гумових сумішей на дешевші та доступніші речовини, істотно інтенсифікують технологічні процеси виробництва шин і ГТВ [15-16].

Хімічна модифікація еластомерів може здійснюватися як на стадії їх синтезу до виділення каучуку з розчину або латексу, так і безпосередньо в процесах переробки каучуків до відповідних виробів. При цьому слід мати на увазі істотні відмінності між цими двома методами модифікації, які визначаються тим, що при модифікації на стадії змішування велике значення мають механічно-хімічні реакції, тобто такі, як акцептування полімерних радикалів модифікатором. Термічний розпад і конденсація модифікаторів призводять до утворення мікрочастинок і поліфункціональних вузлів сітки, причому розподіл цих вузлів визначає ряд властивостей вулканізаторів.

Модифікація на стадії утворення каучуку призводиться до відмивання каталізатора, тому модифікатор реагує з реакційними центрами двох типів: подвійними зв'язками і α -метиленовими групами основного ланцюга і залишками каталізатора на кінцях макромолекул. Каталізатор впливає на перебіг реакції модифікатора з каучуком.

З огляду на низьку стабільність полімеру, синтезованого в розчині, до відмивання каталізатора, так званого полімеризата, слід з особливою ретельністю проводити реакції модифікації на стадії виділення каучуку. Модифікацію каучуків на стадії переробки можна також визначати терміном «хімічна модифікація гум», що включає як модифікацію каучуків, так і модифікацію вулканізаційної сітки. Під терміном «хімічна модифікація гум» слід розуміти процеси, при яких реакційно здатні сполуки (модифікатори), будучи введені до складу гумової суміші, реагують з макромолекулами еластомерів з утворенням в їх структурі невеликої кількості функціональних груп, здатних в подальшому утворювати специфічні валентні, міжмолекулярні і адсорбційні зв'язки з різними компонентами гуми. Якщо використовуються модифікатори, схильні до полімеризації або поліконденсації, то в цьому випадку, крім зазначених вище

процесів, в середовищі еластомеру утворюється нова фаза полімер-модифікатор, що надає всій системі в цілому мікрогетерогенний характер. Як правило, останній вид модифікуючих агентів є найбільш ефективним.

Хімічні перетворення еластомерів поділяють на спрямовані і мимовільні, які можуть протікати в вулканізаті під впливом хімічних, фізичних або механічних впливів. До числа мимовільних хімічних процесів відносять, наприклад, атмосферне старіння, зшивання еластомерів в умовах обробки і зберігання, мимовільну ізомеризацію ланок під впливом залишків каталізатора і т. д. Всі ці процеси є неконтрольованими і часто призводять до небажаних змін властивостей вихідного вулканізата.

Всі методи хімічної модифікації класифікують наступним чином:

1) модифікація, яка полягає на хімічних перетвореннях вже синтезованих макромолекул при їх взаємодії, як з низькомолекулярними сполуками, здатними до процесів полімеризації або поліконденсації в масі модифікованого полімеру, так і з реагентами, які не зазнають даних явищ;

2) модифікація, заснована на взаємодії полімеру з високомолекулярними сполуками;

3) модифікація на стадії синтезу полімеру.

Всі ці методи широко використовуються при виготовленні різних полімерних матеріалів [3-4].

Отримання полімерних матеріалів з певним комплексом властивостей пов'язано не тільки з синтезом полімерів різної хімічної будови. Одним з найважливіших методів модифікації є пластифікація. Суть її полягає в зміні властивостей полімерів шляхом введення в них добавок низькомолекулярних речовин - пластифікаторів, що змінюють в'язкість системи, гнучкість молекул, рухливість надмолекулярних структур. Пластифікатори вводять в полімери з метою підвищення їх еластичності або пластичності при переробці та експлуатації.

Дія пластифікаторів дуже різноманітна. У застосуванні до полімерів, які перебувають в склоподібному стані, пластифікацію зазвичай пов'язують зі зниженням температури склування і (або) температури плинності. При

пластифікації каучуків змінюються температури склування, в'язкотекучі і деякі інші властивості, що визначають переробку сумішей, а також еластичні і інші властивості вулканізаторів.

У зв'язку зі зниженням в'язкості при введенні пластифікаторів зменшуються витрати енергії при змішуванні каучуків з інгредієнтами і при формуванні гумових сумішей, знижується температура переробки і, отже, зменшується небезпека передчасної вулканізації. Крім того, зменшення в'язкості гумової суміші дозволяє збільшувати вміст в ній наповнювачів і, таким чином, знижувати її вартість.

Деякі пластифікатори надають специфічний вплив на властивості гумових сумішей - підвищують клейкість, зменшують усадку при формуванні та вулканізації. Введення пластифікаторів істотно змінює властивості вулканізаторів і в деяких випадках дозволяє збільшувати їх динамічну витривалість, опір різним видам старіння, стійкість до набухання в воді, негорючість і ін. У той же час при введенні пластифікаторів в переважній більшості випадків знижуються міцність, напруга при подовженні і твердість гуми.

Речовини, які полегшують переробку, знижують температуру плинності і зменшують в'язкість гумових сумішей, а також повідомляють деякі специфічні властивості гуми, але не впливають на їх морозостійкість, зазвичай називають пом'якшувачами.

Обов'язковою умовою, що визначає можливість практичного застосування низькомолекулярної речовини в якості пластифікатора, є його сумісність з полімером, тобто здатність розчинятися в полімерах з утворенням істинного розчину[13].

Сумісність полімеру з пластифікатором досягається в тому випадку, якщо їх сумісність буде супроводжуватися зменшенням вільної енергії системи, тобто $F < 0$ при:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

де ΔH – тепловий ефект змішування (зміна ентальпії); T – абсолютна температура; ΔS – зміна ентропії.

Речовини, що використовуються як пластифікатори, повинні бути технічно доступними (наявність сировинної бази, освоєної технології та ін.) і володіти такими загальними властивостями:

- сумісністю з полімерами;
- хімічною та термічною стійкістю у всіх процесах виробництва і при експлуатації гумових виробів;
- невеликою летючістю (низьким парціальним тиском парів) і відсутністю неприємного запаху;
- мінімальною зміною в'язкості при зміні температури;
- відсутністю токсичної дії;
- можливо меншим впливом на поведінку інгредієнтів гумових сумішей (не змінювати тривалість вулканізації);

Важливою вимогою до пластифікаторів є їх низька вартість.

При виробництві гумових виробів бажано застосовувати такі пластифікатори, які б в процесах переробки надавали пластифікуючу дію і покращували технологічні властивості гумових сумішей, а в процесі вулканізації структурувалися і практично не змінювали властивості вулканізата.

Так як дія пластифікаторів відрізняється в залежності від природи полімеру, то зазвичай пластифікація в гумових сумішах і гумах визначається шляхом порівняння властивостей гумових сумішей і вулканізаторів на основі даного каучуку без пластифікатора і з різним його вмістом [13-15].

Число продуктів, що застосовуються в якості пластифікаторів, дуже велике. Більшість пластифікаторів відноситься до продуктів органічного походження і має вельми складний склад. У гумовій промисловості найбільш поширена класифікація пластифікаторів за їх походженням:

- продукти переробки нафти;
- продукти переробки кам'яного вугілля і горючих сланців;
- продукти рослинного і тваринного походження;
- синтетичні речовини.

Вибір типу і вмісту пластифікаторів в гумових сумішах визначається в кожному окремому випадку в залежності від призначення гуми, природи каучуку і його в'язкості, ступеня наповнення гумової суміші і характеру наповнювачів.

Слід враховувати, що при введенні великих кількостей пластифікаторів погіршуються механічні властивості гум, особливо при підвищенні температури. Для забезпечення різноманітних вимог, що пред'являються до гумових сумішей і вулканізаторів, а також для зниження їх вартості широко застосовуються композиції пластифікаторів.

При введенні пластифікаторів в каучуки, які кристалізуються (НК, ізопреновий, хлоропреновий) істотно зменшується їх схильність до кристалізації, що позначається на властивостях гум. Тому зазвичай для полегшення змішування і формування гумових сумішей і додання їм спеціальних властивостей (підвищення або зниження клейкості і ін.) в них вводять невеликі кількості пластифікаторів (до 10% від маси каучуку).

У гумах на основі неполярних каучуків використовуються, як правило, пластифікатори нафтового походження, а в гумах на основі полярних каучуків (хлоропренових, БНК та ін.) - синтетичні пластифікатори на основі складних ефірів, які підвищують морозостійкість гум і покращують технологічні властивості. Вміст пластифікаторів в високов'язких каучуках може бути до 50 і більше мас. ч.

При виборі пластифікаторів для каучуків слід враховувати, що ненасичені сполуки сильно уповільнюють, а в деяких випадках повністю пригнічують вулканізацію цих каучуків. З продуктів переробки нафти найбільш широке застосування в сумішах на основі цих каучуків знаходять вазелінове масло, а також парафін.

У гумових сумішах на основі термостійких каучуків (акрилатних, силкоксанових, фторкаучуків) пластифікатори звичайно не застосовуються, так як знижують теплостійкість. Для поліпшення технологічних властивостей таких полімерів можна користуватися низькомолекулярними (рідкими) канчуками [17-19].

Також одним з ефективних способів модифікації властивостей полімерних матеріалів є їх наповнення - введення твердих, рідких або газоподібних речовин - наповнювачів, які рівномірно розподіляючись в об'ємі композиції, утворюють чітко виражену границю розділу з полімерним середовищем.

Найбільш практичне застосування отримали тверді тонкодисперсні порошкоподібні наповнювачі органічного або неорганічного походження. Введення наповнювачів сприяє поліпшенню фізико-механічних і технологічних властивостей полімерів, а також збільшення об'єму матеріалу (розведення полімеру), тобто зниження його вартості. Крім того, наповнювачі застосовують для зміни забарвлення полімеру.

Дія наповнювача визначається безліччю факторів - формою і розміром частинок, особливостями взаємодії з полімером, особливостями взаємодії між частинками наповнювача в середовищі полімеру, кількістю наповнювача та ін.

Якщо розглядати наповнений полімер як колоїдну систему, в якій полімер є дисперсним середовищем, а наповнювач дисперсною фазою, то при відсутності специфічної взаємодії між полімером і наповнювачем при кулястій формі частинок, відповідно до відомого рівняння Ейнштейна, виведеним з гідродинамічних міркувань, зі збільшенням вмісту наповнювача повинна збільшуватися в'язкість (або підвищуватися модуль зсуву G) такої системи:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha C); \quad (1.2)$$

$$G = G_0(1 + \alpha C) \quad (1.3)$$

де C – об'ємна концентрація наповнювача; η_0 - в'язкість дисперсного середовища; α - коефіцієнт, що залежить від форми частинок наповнювача; G_0 - модуль зсуву для ненаповненого полімеру.

При введенні наповнювачів в полімер між полімером і наповнювачем можливо адсорбційна, а в деяких випадках і хімічна взаємодія на межі двох фаз. Ця взаємодія тим сильніше, чим більше поверхня контакту полімеру з наповнювачем, тобто чим менше розмір часток наповнювача і, відповідно, більше його поверхня.

Адсорбційна і хімічна взаємодія на межі розділу фаз істотно залежать від природи полімеру і наповнювача, від властивостей поверхні наповнювача, наявності на ній низькомолекулярних речовин, а також від умов змішування полімеру з наповнювачем.

Введення наповнювачів призводить до зміни практично всіх властивостей полімерних матеріалів. Але найбільш важливою особливістю впливу наповнювачів на еластомери є їх посилення [18].

Посилення каучуків полягає в тому, що при введенні тонко-дисперсних наповнювачів в гумовій суміші відбувається істотне збільшення міцності і поліпшення деяких фізико-механічних властивостей вулканізаторів в високоеластичному стані. Наповнювачі, що покращують механічні властивості гум, називаються активними, або підсилюють. Наповнювачі, що не змінюють властивості гум називаються інертними (іноді їх називають також розчинниками).

При збільшенні вмісту активного наповнювача в каучуку до певної межі міцності властивості вулканізаторів поліпшуються, а при подальшому збільшенні міцності при розтягуванні, опір роздирання і стирання починають зменшуватися, в той час як жорсткість (модулі) і твердість продовжують підвищуватися. Таким чином, при посиленні еластомерів існує оптимум наповнення - такий вміст наповнювача, при якому досягаються максимальні показники міцності. Оптимум наповнення для різних вулканізаторів не однаковий і зростає з підвищенням температури випробування.

Найважливішим фактором, що визначає підсилюючу дію наповнювачів, є їх дисперсність, яка характеризується розміром частинок або питомою поверхнею.

Для посилення каучуку можуть застосовуватися наповнювачі з розміром частинок від 5 до 1000 нм, причому найбільшими підсилюючими властивостями володіють наповнювачі з розміром частинок від 10 до 50 нм. Зі зменшенням розмірів частинок наповнювача (зі збільшенням їх питомої поверхні) збільшується можлива поверхня його контакту з еластомером і, відповідно, можливість взаємодії на межі контакту. При розмірах часток наповнювача менше 25-30 нм відбувається їх агломерація, що викликає суттєві труднощі в отриманні однорідних дисперсних

систем. Оптимальний вміст наповнювача, як правило, зменшується зі зменшенням розміру його частинок [17].

Взаємодія еластомеру з наповнювачем визначається природою наповнювача або його поверхнею. Властивості поверхні наповнювача можна змінювати адсорбцією поверхнево-активних речовин або щепленням на поверхню певних функціональних груп. Чим більше взаємодія еластомеру з наповнювачем, тим як правило, вище ефект посилення.

Найбільш поширеним підсилюючим наповнювачем є технічний вуглець (ТВ), при введенні його в суміші збільшується міцність гум, опір стирання.

ТВ є тонко-дисперсною порошкоподібною речовиною, що складається з вуглецю, отриманий спалюванням або термічним розкладанням газоподібних або рідких вуглеводнів.

У зв'язку з необхідністю отримання гум з різноманітними фізико-механічними властивостями треба було створення різних видів ТВ. Випускається велика кількість різних марок ТВ, що розрізняються способом виробництва, видом використаної сировини, фізико-механічними характеристиками і елементним складом, а також розміром частинок, який характеризується питомою поверхнею - загальною поверхнею всіх частинок, що знаходяться в одиниці маси.

Змішування ТВ з каучуком. Однією з умов підсилюючої дії ТВ є його максимальне диспергування в гумовій суміші. Поліпшення диспергування надає сприятливу дію на еластичність і міцність вулканізаторів при розтягуванні, а також на опір стирання.

Однак диспергувати ТВ можна практично до певної межі. Під граничним диспергуванням розуміють розподіл ТВ в суміші у вигляді частинок або первинних агрегатів при повному руйнуванні вторинних агрегатів (структур). У промислових сумішах частина ТВ знаходиться в вигляді грудочок і, отже, реальна площа контакту менше його питомої поверхні [16-17].

Енергія, що витрачається при диспергуванні ТВ, витрачається головним чином на подолання взаємодії між частинками і первинними агрегатами. Чим менше розмір часток, тим більше взаємодія між ними і тим більше витрата енергії.

Грануляція ТВ ускладнює диспергування високодисперсних марок ТВ з низькою структурністю, що утворюють найбільш міцні гранули.

У процесі змішування відбувається адсорбція еластомеру на поверхні ТВ, причому адсорбований еластомер не може бути повністю вилучений з поверхні частинок дією розчинників. Це свідчить про хемосорбцію полімеру на частинках ТВ. Утворення міцних зв'язків між макромолекулами каучуку і частинками наповнювача сприяє процеси механодеструкції, що протікають в процесі змішування і супроводжуються виникненням вільних радикалів, які можуть взаємодіяти з ТВ. В результаті при змішуванні каучуку з ТВ утворюється нерозчинний гель і вміст в цьому гелі каучуку залежить від вмісту ТВ в суміші, від його марки (дисперсності, структурності і властивостей поверхні), а також від природи еластомеру і умов змішування.

Вплив ТВ на вулканізацію гумових сумішей обумовлюється значенням рН водної суспензії. Залежно від рН середовища ТВ може уповільнити або прискорити процес вулканізації еластомерів сіркою в присутності різних прискорювачів вулканізації. Кисле середовище, створюване ТВ, отриманим дифузійним способом, збільшує час підвулканізації і час досягнення оптимуму вулканізації, особливо в присутності прискорювачів основного характеру. ТВ, отриманий пічним способом, що має на поверхні мінеральні домішки і створює лужне середовище, викликає істотну небезпеку підвулканізації гумових сумішей.

До неорганічних наповнювачів відносяться як мінеральні наповнювачі природного походження - крейда, каолін і деякі інші, так і синтетичні мінеральні наповнювачі - колоїдна кремнекислота, оксиди і силікати різних металів.

В даний час є досить широкий асортимент мінеральних наповнювачів, які застосовуються для отримання гум з найрізноманітнішим комплексом властивостей на основі різних синтетичних каучуків. Серед мінеральних наповнювачів найбільше застосовується крейда, каолін, бентоніт, тальк та інші.

До синтетичних мінеральних наповнювачів відносяться колоїдна кремнекислота, силікати кальцію і алюмінію, оксид магнію, оксид цинку, фторид кальцію.

Оксид магнію (палена магнезія) отримують шляхом термічного розкладання основного вуглекислого магнію. Оксид магнію застосовується як неорганічний прискорювач вулканізації в ебонітових сумішах, а в гумових сумішах з поліхлоропрену як вулканізуючий агент, спільно з оксидом цинку і як речовина, що нейтралізує HCl, відщеплюється від поліхлоропрену в процесі вулканізації. Для нейтралізації HCl, що виділяється оксид магнію вводять в усі суміші, що містять «холодний» фактис. У гумові суміші на основі фторкаучуків оксид магнію вводить для зв'язування фтористого водню, який виділяється в процесі вулканізації.

Змішування оксиду магнію з каучуком представляє значні труднощі, тому що він займає великий об'єм і дуже погано змочується каучуком. При змішуванні оксиду магнію з синтетичними каучуками необхідно вводити жирні кислоти, каніфоль або високомолекулярні спирти.

У гумах на основі вуглеводневих каучуків оксид магнію проявляє слабку підсилюючу дію - дещо підвищує напругу при подовженні, твердість і міцність. Знижує теплоутворення в гумах при багаторазових деформаціях.

Оксид цинку (технічна назва - цинкові білила) являє собою білий порошок щільністю 5500-5600 кг/м³. Сорти оксиду цинку, які застосовується в гумовій промисловості, мають середній розмір частинок від 0,1 до 0,3 мкм. Отримують спалюванням металевого цинку в спеціальних муфельних печах.

Оксид цинку в гумових сумішах грає дуже важливу роль: він є активатором прискорювачів, підсилюючим наповнювачем для натурального каучуку, вулканізуючим агентом для поліхлоропрену і тіоколів, білим барвником і теплопровідним наповнювачем для гум з усіх видів каучуків, що знижує теплоутворення при багаторазових деформаціях.

Вміст оксиду цинку в гумових сумішах: 1-2 мас.ч. (від маси каучуку) для активації ультраприскорювачів, 5 мас.ч. для прискорювачів середньої і повільної дії, 10-30 мас.ч. при застосуванні його в якості теплопровідного наповнювача для гум [14-15].

1.2. Вуглецеві наноматеріали

Вуглець завдяки своїй унікальній здатності утворювати міцні ковалентні зв'язки між собою та з атомами інших елементів, займає особливе місце серед елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва. При цьому атоми карбону можуть мати різну гібридизацію атомних орбіталей. Валентність вуглецю у стані sp^3 гібридизація співпадає з його координаційним числом і дорівнює 4. Данні фактори зумовлюють різноманітність структур та геометричну стійкість, які можуть утворюватися за участю атомів карбону.

Раніше були відомі лише три кристалічні алотропні модифікації вуглецю – алмаз, графіт і карбін, до того, існування останньої до цього часу не знайшло експериментального підтвердження. Значно більше структурних різновидів відомо для маловпорядкованих форм вуглецевих матеріалів, що знаходять широке застосування в техніці.

- Дисперсна форма вуглецю – це різні види сажі, інша назва - технічний вуглець, використовується як наповнювач полімерних матеріалів, компонент композиційних матеріалів, пігмент тощо.
- Композити типу вуглець-вуглець (вуглецеві волокна у вуглецевій матриці) мають виняткові параметри механічної міцності, модулем жорсткості та пружності, застосовуються у авіації та ракетобудуванні.
- Численні різновиди пористих вуглецевих матеріалів, що мають розвинену поверхню, що одержуються термообробкою природної сировини, синтетичних та органічних полімерів, термохімічними перетвореннями карбідів металів. Дані матеріали широко використовуються як сорбенти, каталізатори, компоненти електроніки та хімічних джерел живлення тощо.
- Алмазоподібні покриття на різних підкладках, які вирощуються з газової фази.
- Різні форми синтетичного (блочного) графіту.
- Вуглецеві волокна одержуються піролізом полімерних, пекових волокон або вирощуються з газової фази, завдяки своїй винятковій міцності

незамінні для створення полімерних композиційних матеріалів, що характеризуються легкістю та високими механічними параметрами.

- Відносно новим матеріалом є ТРГ і пресовані вироби з нього, що знаходять широке застосування в сучасній техніці (жорстійкі матеріали, ущільнюючі матеріали, сорбенти, композиційні матеріали).

Теоретично давно було доведено можливість існування нових структурних видів вуглецю - фулеритів, фулеренів, трубок, проте експериментально вони були одержані порівняно недавно, і відразу ж привернули увагу багатьох дослідників. Надзвичайно високі параметри та можливість створення на їхній основі нових матеріалів і пристроїв, сприяли тому, що за малий відрізок часу ціна за кілька міліграм речовини з кількох тисяч доларів за грам, знизилася в десятки і сотні раз, зросло промислове виробництво цих матеріалів, зріс попит, а отже і подальше вдосконалення технології їх виробництва з метою зниження вартості та підвищення якості. Так, якщо перші вуглецеві нанотрубки були одержані у вигляді суміші з іншими формами вуглецю, розділити компоненти якої було досить важко, то сучасні технології дозволяють одержати майже чисті нанотрубки, що практично не містять інших структурних форм вуглецю, з наперед заданими параметрами (діаметр, довжина, число вуглецевих шарів у стінці).

Відмінність нових форм вуглецевих матеріалів від раніше відомих кристалічних і мало впорядкованих видів полягає в тому, що вони складаються з впорядкованих структурних елементів нанометрового розміру. Цей діапазон раніше був поза можливості формування впорядкованих структур. Розробка методів їх одержання з елементів нанометрового розміру сприяла створенню матеріалів і пристроїв з визначними характеристиками [20].

В процесі досліджень були відкриті нові структурні форми вуглецевих наноматеріалів. На сьогодні відомі і широко досліджуються наступні наноструктурні форми вуглецю:

- Фулерени з атомами інших елементів, включених в середину фулерена.

- Фулерени та їх похідні, які містять ковалентно поєднані атоми та групи, в тому числі органічні.
- Кристалічні форми фулеренів (фулерити), у яких фулеренові фрагменти з'єднані у кристалічну ґратку вуглець- вуглецевими з'єднаннями.
- Наноалмази.
- Моношар графену.
- Оніон (наноцибулини).
- Наноконуси.
- Нанотороїди.
- Нанотрубки – одношарові, двошарові, багатошарові, бамбуковидні, розгалужені.
- Нановолокна.
- Складні наноструктури, наприклад, фулерени в нанотрубці, графен з виростаючою з нього нанотрубною.
- Впорядковані агрегати та вироби з ВНТ, наприклад, вуглецевий папір з переплетених нанотрубок, прядиво з довгих нанотрубок, тривимірні пористі матеріали із спечених в місцях контактів вуглецевих нанотрубок.

Отже, за різноманітністю структур і можливостями створення нових матеріалів, вуглець перевершує будь-який інший елемент.

Нанотрубками, називають утворення, довжина яких перевищує діаметр в 100 і більше разів. Із вуглецевих матеріалів до них відносяться нановолокна, нанотрубки, нанострижні, звичайні вуглецеві волокна тощо. Наночастинка повинна мати хоча б один вимір не більше за 100 нанометрів. Таким чином до ВНТ і ВНВ слід відносити нитки діаметром не більше 100 нанометрів. ВНТ – це алотропна модифікація вуглецю, яка має форму ниткових циліндричних або сплюснuto циліндричних частинок, які мають протяжно внутрішню порожнину [20]. ВНВ також відносяться до ниткуватних наночасток проте відрізняються від ВНТ відсутністю протяжної внутрішньої порожнини. В літературі не має єдиного визначення ВНВ, вони дуже розрізняються по морфології та структурі (рис. 1.1).

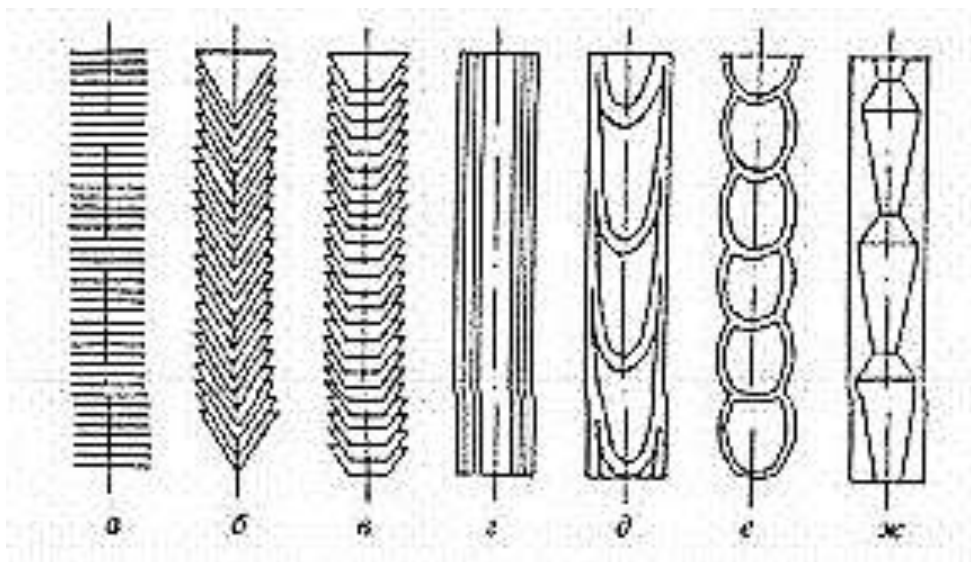


Рис. 1.1 Різновиди ВНТ і ВНВ: а – ВНВ «стопчик монет»; б – ВНВ стопка конусів «риб'яча кістка»; в – ВНТ стопка чашок «ламповий абажур»; г – ВНТ «російська матр'юшка»; д – бамбукоподібне ВНВ; е – ВНВ з сферичними секціями; ж – ВНВ з поліедричними секціями.

Вуглецеві нанотрубки виділяють в залежності від кількості графеновий шарів: одношарові (ОШВНТ), двошарові (ДШВНТ) та багатошарові (БШВНТ) вуглецеві нанотрубки (Рис. 1.2). Одношарові ВНТ – це ідеальні без дефектні вуглецеві нанотрубки, які утворюються при згортанні смуг плоских атомних сіток графіту в безшовні циліндри. Їх зовнішній діаметр дорівнює (0,7-1,2) нм, а довжина від 0,4 нм до (2-3) нм [21]. Вони можуть бути безкоштовними або у вигляді рулону.

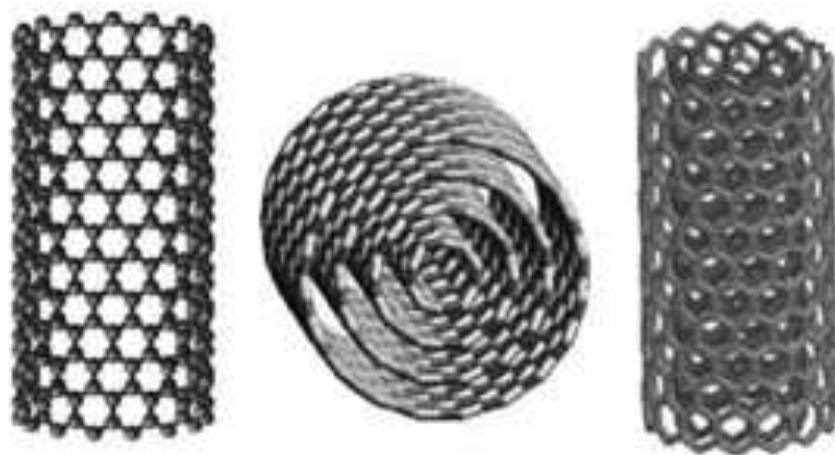


Рис. 1.2 Різні типи нанотрубок залежно від кількості стінок у трубці.

У залежності від способу заключення графенового шару Виділяють три форми циліндричних одношарових ВНТ (рис 1.3):

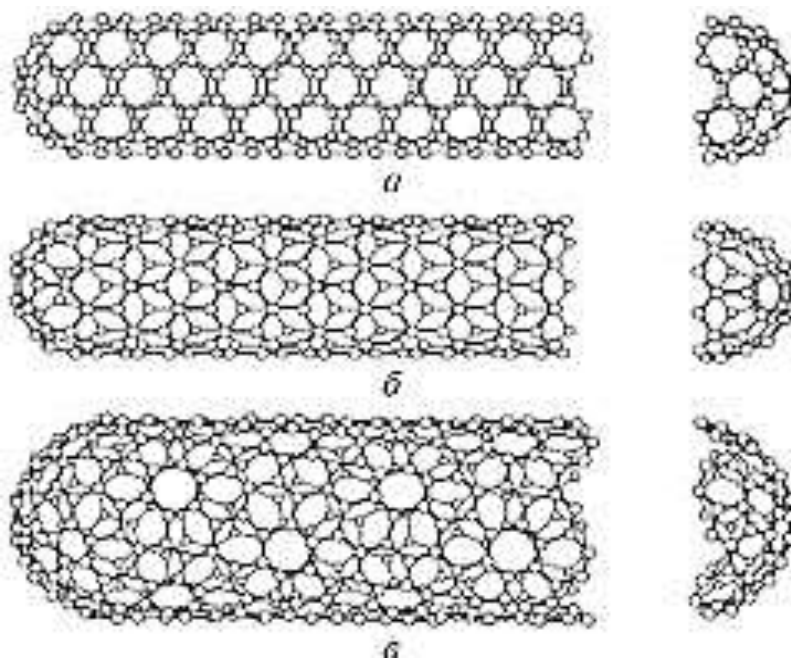


Рис. 1.3 Структура одношарових ВНТ різної хіральності: а – крісло (при згортанні під кутом 30°); б – зигзаг (при 0°); в – нанотрубки з індексом хіральності (10;5).

- ахіральні, типу “крісло” (дві сторони кожного гексагону орієнтовані перпендикулярно осі ВНТ);
- ахіральні, типу “зигзаг” (дві сторони кожного гексагону орієнтовані паралельно осі ВНТ);
- хіральні (будь-яка пара сторін гексагону розміщена відносно осі ВНТ під кутом відмінних від 0 або 90°) [4.].

Одношарові нанотрубки містять менше дефектів, ніж двошарові, а після відпалювання при високих температурах в інертній атмосфері можуть не містити їх взагалі. ВНТ мають внутрішній діаметр, який коливається в межах від 0,4 нм до декількох нанометрів. Об'єм внутрішньої порожнини такий, що його можуть заповнити молекули інших речовин.

Діаметр багат шарових нанотрубок (БШВНТ) визначається числом коаксіальних циліндрів, яке, зазвичай, складає кілька одиниць або десятків, рідко досягає 200. Відстань між окремими шарами дорівнює (0,34-0,35) нм. Характерною особливістю ВНТ є їх здатність створювати агрегати із індивідуальних трубок. У результаті утворюється достатньо міцні зв'язки (джгути, пучки, канати), які можуть бути вигнутими або мати форму кілець. Осі окремих ВНТ у зв'язках, майже паралельні; між нанотрубками є вандервальсова щілина розміром не менше 0,335 нм, яка може бути заповнена молекулами інших речовин.

Одним із основних параметрів ВНТ є хіральність, оскільки внутрішні властивості нанотрубок залежать від розташування їх атомів або від того, як згорнуті їх графенові шари, а це у свою чергу залежать від хіральності. Електронні властивості нанотрубок, концентрація та рухливість носіїв, провідність тощо., визначаються геометрією, основними параметрами якої є діаметр та хіральність. Хіральність – це кут орієнтації графітової поверхні щодо осі трубки, яка характеризується двома цілими числами (m, n) , які вказують місцезнаходження того шестикутника ґратки, який в результаті згортання повинен співпасти з шестикутником, що знаходиться на початку координат [21-22]. Хіральність нанотрубок можна також однозначно визначити кутом α , що утворений між напрямком згортання нанотрубки і напрямком, в якому сусідні трикутники мають спільну сторону (рис. 1.4).

Серед існуючих варіантів згортання нанотрубок, особливий інтерес становлять ті, в результаті суміщення шестикутника (m, n) з початком координат яких не виникає викривлення та спотворення його структури. Такі напрямки визначаються кутами $\alpha = 0$ та $\alpha = 30^\circ$, що відповідає хіральності $(m, 0)$ та $(2n, n)$.

Ще одним результатом згортання графітової площини є ахіральні трубки, в них вузли сітки утворюють лінії $\{(n, n)\}$, паралельні осі, перпендикулярні осі $\{(m, 0)$ та $(0, n)\}$ чи замкнуті паралельні кільця [23]. Така велика різноманітність форм ВНТ пояснює велику розбіжність їх фізико-хімічних характеристик. Як

правило, кінець нанотрубки закритий менш хімічно стійкою фулереновою напівсферою, яка може бути розкрита при обробці нанотрубок у відповідних умовах.

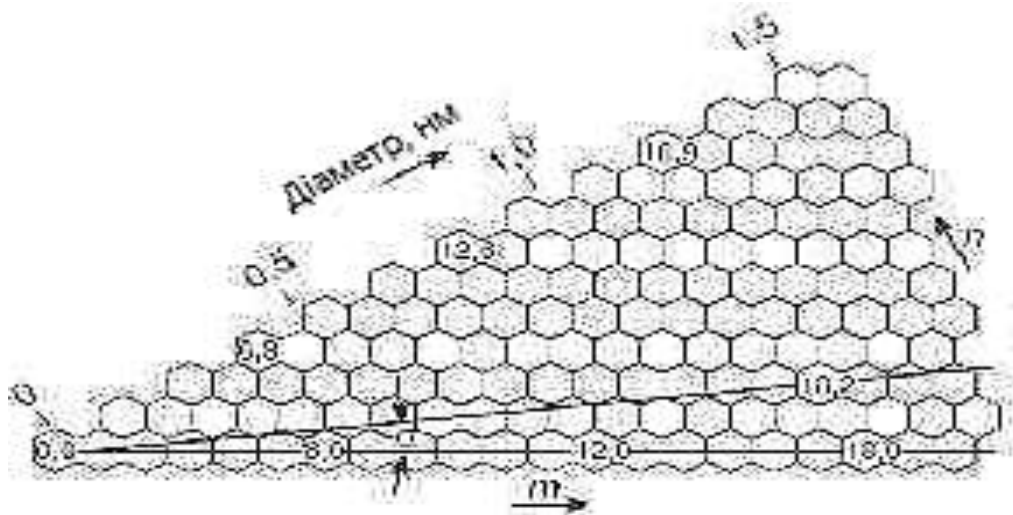


Рис 1.4 Модель утворення нанотрубок з різною хіральністю при згортанні в циліндр гексагональної сітки графіту.

Серед ОШВНТ особливий інтерес викликають нанотрубки з хіральністю (10,10). Теоретично встановлено, що нанотрубки з такою структурою повинні мати металічний тип провідності, а також підвищена стійкість та стабільність порівняно з трубками, які мають інший індекс хіральності.

Одна з найбільш цікавих властивостей нанотрубок – це зв'язок між геометричною структурою нанотрубки та її електронними характеристиками [23-24]. Залежно від хіральності та діаметра нанотрубки змінюється її провідність, вони можуть бути провідниками чи напівпровідниками. У вуглецевих нанотрубках рухливість носіїв струму значно більша, ніж в згаданих матеріалах, густина струму приблизно у 20 разів, а теплопровідність у 10–20 разів більша, ніж у кремнію та міді. Нанотрубки мають високу пружність. Отже, можна зробити висновки, що ВНТ є найкращим матеріалом для міжшарових з'єднань і провідників [25].

Вуглецеві нанотрубки відомі своїми термічними, механічними та електричними властивостями. Відчутної залежності механічних властивостей нанотрубок від їхньої хіральності не виявлено.

Теоретична теплопровідність ВНТ при кімнатній температурі 6000 Вт/м·К, за різними даними дослідників теплопровідність БШВНТ складає 3000 Вт/м·К, а для ОШВНТ - 3500 Вт/м·К, що значно перевищує теплопровідність алмазу (1000–2200 Вт/м·К), який у свою чергу є одним з найкращих теплопровідників [26-27]. Термічна стійкість всіх типів ВНТ до окиснення перевищує 600°C, що значно вище ніж у графіту 450–650°C. Коефіцієнт теплового розширення у ВНТ мінімальний, що підтверджує відмінну теплопровідність даних матеріалів. Нанотрубки мають надзвичайно високу внутрішню рухливість електронів, більшою ніж 105 см²/В, що перевищує рухливість графіту. Ще одна важлива властивість ВНТ – це велика питома поверхня (до 2000 м²/г) для ОШВНТ [27].

Теоретично ВНТ являють собою структури з надзвичайно високими показниками механічної міцності, теплопровідності, електропровідності та ін. Однак це лише теоретично, а на практиці під час синтезу нанотрубок, в них утворюється досить велика кількість дефектів, які порушують симетрію графенового шару БШВНТ, що зменшує механічну міцність та погіршує інші властивості нанотрубок, отже, значно впливає на можливість їх застосування. Структура нанотрубок залежить від методу синтезу [28]. Крім того, на відміну від одношарових нанотрубок, властивості яких визначаються ковалентною взаємодією між атомами та хіральністю, в багатошарових – виникають взаємодії між шарами за рахунок сили Ван дер Ваальса, яка визначає кореляцію упаковки площин вздовж напрямку, перпендикулярного осі трубки. При їх зміні це відповідним чином впливає на дисперсність блоків когерентного розсіювання та викликає мікронапруження. Важливі властивості БШВНТ залежать від електронного стану атомів вуглецю, які визначають атомну взаємодію між графеновими шарами та в них.

Одношарова вуглецева нанотрубка за своєю структурою та розмірністю є найпростішим об'єктом з точки зору аналізу пружних властивостей. Пружні

механічні властивості продовгуватої циліндричної оболонки характеризуються набором модулів пружності, які є коефіцієнтом пропорційності між деформацією і напруженістю такої оболонки. Найважливіші типи деформації зображені на рис. 1.5. Слід відмітити, що закручування оболонки навколо своєї осі теж є одним із видів деформації.

Таким чином, вуглецеві нанотрубки – це фактично окремий ряд речовин, оскільки вони мають багато спільних характеристик і в той же час багато відмінностей. Наприклад, кількість шарів, розташування та кількість дефектів, довжина та діаметр самої трубки, наявність розгалужень та відгалужень, включення залишків каталізаторів та інших алотропних форм карбону – все це фактори, які впливають на загальні властивості матеріалу, а також на властивості композитів, до складу яких він входить.

Оскільки для наповнення полімерів потрібен матеріал з відтворюваними властивостями, який можна синтезувати в великих кількостях і бажано в промислових масштабах, важливо враховувати властивості багатошарових вуглецевих нанотрубок, зумовлені особливостями процесу синтезу, ступенем очищення, функціональним станом поверхні.

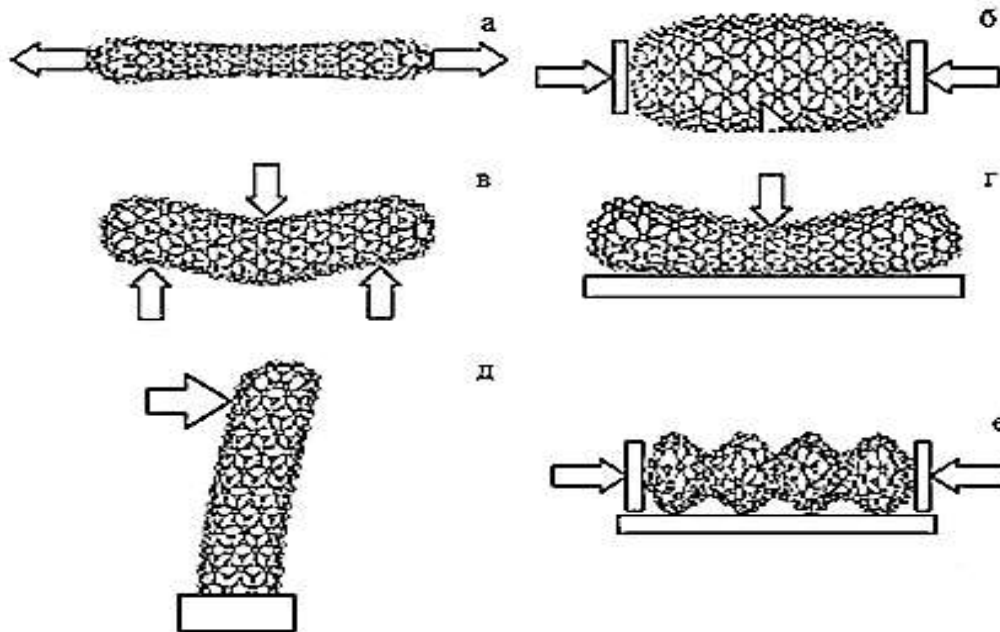


Рис. 1.5. Основні типи деформації нанотрубок: а – осьове розтягання; б – осьове здавлювання; в – симетричний вигин; г – радіальне здавлювання; д – пружне відхилення; е – ейлерівська деформація.

Сфери застосування нанотрубок дуже різноманітні. В залежності від сфер застосування композити наповнені ВНТ можна поділити на функціональні та структурні. Функціональні полімерні композити мають ряд таких властивостей, як теплові, електричні, оптичні, не мають яскраво виражених механічними властивостями і тому їх використовуються для розробки багатофункціональних композитів для застосування в таких областях, де потрібні висока хімічна стійкість, зносостійкість, фотоемісія, електричний та термічний контроль, електромагнітнопоглинаючі та енергозберігаючі характеристики. А для структурних композитів характерні унікальні механічні властивості, тому головні їхні властивості – це високий модуль пружності, міцність на розрив і стійкість до руйнування, вони мають перспективи використання для отримання конструкційних матеріалів з істотно поліпшеними механічними властивостями [28-29].

Завдяки цим унікальним властивостям ВНТ і ВНВ використовують, як перспективні наповнювачі в ряді галузей: як армуючих добавок в композиційних матеріалах, для одержання електропровідних композиційних полімерів, як компонент холодних емісійних катодів в дисплеях, добавка в метали для одержання над провідникових матеріалів, напівпровідникові транзистори з р-п переходами, якісно нове джерело світла, сировина для виробництва теплоізоляційних матеріалів, для виробництва особливих марок графіту, пористого графіту, як сорбент і сховище водню, як носій каталізаторів, для виготовлення суперконденсаторів і вуглець-літієвих батарей, як мікроелектрод, як мікрозонд тощо. Застосування вуглецевих нанотрубок є надзвичайно продуктивними в біологічній та хімічній галузях і в майбутньому є перспективи розвитку в медицині та фармацевтиці.

Способи, сфери та можливості застосування нанотрубок дуже широкі та численні. Навіть попри те, що на сьогодні вивчена лише мала частина властивостей нанотрубок в різних галузях, прогнозують що в майбутньому нанотрубки стануть універсальними об'єктами.

Ведуться дослідження створення нанороботів-реплікаторів, на основі нанотрубок

та інших наноматеріалів. Досить складно досягнути всі можливості такої перспективи..

Втім, окремі дослідники відзначають, токсичність нанотрубок. За результатами експериментів, які проводилися останніми роками, показали, що нанотрубки мають канцерогенну дію, подібну до дії азбесту. Завдяки своїм малим розмірам ВНТ проникають в дихальні шляхи разом з повітрям. В результаті вони концентруються в легенях і з часом викликають патологічні зміни. Також проводилися дослідження різними вченими, вони використовували нанотрубки певних марок, вживляли їх живим організмам та спостерігали за змінами в деяких випадках це спричиняло беспліддя і в окремих випадках смерть піддослідних.

1.3. Бутадієн-стирольний каучук, його властивості та застосування

Найбільш поширеними і економічно вигідними каучуками загального призначення є бутадієн-стирольні каучуки (БСК), вони випускаються у великому обсязі та широкому асортименті, оскільки, вихідні мономері відносно доступні (бутадієну і стиролу), відрізняються хорошою якістю та високою однорідністю одержуваного полімеру, а також добре освоєною технологією виробництва.

Основний шлях отримання БСК – це шляхом емульсійної кополімеризації бутадієну $CH_2=CH-CH=CH_2$, стиролу або α -метилстиролу. В загальному каучуку має таке позначення – СКМС (синтетический бутадиен- α -метилстирольные каучук) або СКС (синтетический каучук стирольный).

Каучуки одержують шляхом радикальної кополімеризації з перерахованих мономерів у водних емульсіях. Доведено, що розподіл ланок бутадієну і стиролу (α -метилстірола) безладно в СКС і СКМС це свідчить про нерегулярну будову.



Бутадиеновая частина макромолекул містить цис-1,4 і 1,2 ланки. Різні типи СКМС і СКС відрізняються один від одного - температурою полімеризації; співвідношенням вихідних мономерів; молекулярною масою; змістом і типом наповнювачів (смола, технічного вуглецю чи масла) типом емульгатора і типом антиоксиданту [32].

З вмістом зв'язкового стиролу або α -метилстиролу рівним 10,30 % або 50 % випускають каучук. Має найбільш широке використовуються каучуки, що містять 30 % зв'язаного стиролу. При однаковому процентному вмісті СКС або СКМС, і також вулканізатора на їхній основі мають практично рівноцінні властивості. Емульсійну полімеризацію здійснюють двома способами, один з яких здійснюють при 50 °С («гаряча» полімеризація), а інший при 5 °С («холодна» полімеризація).

Полімеризації при знижених температурах призводить до зменшення вмісту низькомолекулярних фракцій в каучуку, збільшується регулярність структури та зменшується ступінь розгалуження полімеру. Структура полімерів отриманих при різних температурах наведені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Структура полімеру отримана при полімеризації за різних температур

Вміст, %	Температура 50 °С	Температура 5°С
Цис-1,4	14,0-18,3	7,0-12,3
Транс-1,4	62,0-65,3	71,8-72,0
Цис-1,2	16,3-23,0	15,8-21,0

Веденням регуляторів під час полімеризації, які здійснюють передачу ланцюга, можна регулювати отримання полімеру із різною заданою середньою молекулярною масою. Молекулярна маса полімеру знижується, при збільшенні вмісту регуляторів. Як емульгатори, застосовують парафіни (калієві або натрієві мила синтетичних жирних кислот), солі сульфокислот або алкілсульфонатів і також гідровані каніфолі. При цьому при коагуляції частина емульгатора залишається в каучуку.

Існують такий перелік позначень:

- цифра після назви каучуку вказує на кількісний вміст α -метилстиролу або стирола в 100 мас.ч. полімеру;
- буква А вказує полімеризацію, яка відбувалася в низькотемпературному режимі;
- буква Р означає, що при полімеризації використовувалися регулятори ступеня полімеризації, а це означає, що молекулярна маса одержуваних каучуків буде нищою, а жорсткість не буде перевищувати 10,0 Н, тому вони не вимагають попередньої пластифікації, на відміну від нерегульованих; жорсткість, жорсткість яких 20,0- 30,0 Н;
- буква К означає, що при полімеризації емульгатором є солі гідратованої каніфолі;
- буква П вказує на те, що як емульгатори використовуються парафіни;
- буква С означає, що при полімеризації емульгаторами слугували алкілсульфонати;
- буква Д вказує на те, що каучук має підвищені діелектричні властивості, з якого можна виготовляти відповідні вироби;
- буква Н означає те, що каучук містить антиоксидант, який не піддається фарбуванню;
- буква М означає, що каучук наповнений маслом.

На сьогодні бутадієн-стирольні каучуки, також можна отримувати методом полімеризації в розчині за присутності лігандів органічних сполук. Якщо під час полімеризації будуть вводитися добавки полярних сполук, то це призведе до рівномірного розподілу ланок стирола і бутадієну в ланцюзі. Даний процес полімеризації спричиняє утворення структури відмінної від емульсійних каучуків. Відбувається утворення ланцюга, в якому вміст бутадієну в положенні цис-1,4 складає до 40 %, а в цис-1,2 не більше 13 %. Даний каучук отримав широке застосування для виготовлення шин. Вихідний вміст полімеру при емульсійній полімеризації складає близько 92–95%, а при полімеризації в розчині близько 98% [33].

Таблиця 1.2

Основні типи СК(М)С

Тип каучуку	Жорсткість, Н.	Вязкість, ум. од.
1 каучуки СК(М)С, містить 10% α -метилстиролу або стиролу		
СК(М)С 10К	20,0-30,0	>100
СК(М)С-10РП	5,0-7,0	35-60
2 каучуки СК(М)С, містить 30% α -метилстиролу або стиролу		
а) маслоненаповнені		
СК(М)С-30С	20,0-30,0	>100
СК(М)С-30РП	4,0-6,0	30-40
СК(М)С-30АРК	5,0-8,0	35-60
СК(М)С-30АРПД	6,0-8,0	35-60
СК(М)С-30АРКПН	6,0-8,0	35-60
б) маслонаповнені		
СК(М)С-30АРКМ-15	6,0-8,0	35-58
СК(М)С-30АРКМ-27	6,0-8,0	35-58
СКС-10-МЭГ-АРКМ-15	5,0-8,0	45-52
3 каучуки СК(М)С, містять 50% α -метилстиролу або стиролу		
СК(М)С-50П	20,0-30,0	>100
СК(М)С-50РП	6,0-8,0	35-60

Фізико-хімічні властивості БСК. Середня молекулярна маса емульсійних каучуків коливається від 200 до 400 тис. При широкому молекулярно масовому розподілу і досить великій розгалуженості ланцюгів. Розчинні ж мають дуже вузьке значення молекулярно масового розподілу.

Бутадієн-стирольний каучук являється аморфними полімерами не зважаючи на спосіб полімеризації. Властивості полімерів змінюються в залежності від вмісту в полімерній матриці зв'язаного стиролу табл.1.3.

Вплив вмісту стиrolу на деякі фізичні показники

Властивості	Тип каучуку		
	СКС-10	СКС-30	СКС-50
Густина, кг/м ³	900-910	920-930	980-990
Температура склування, °С	72-74	52-56	13-14

З підвищенням вмісту в полімері приєднаного стиrolу збільшується температура склування (знижується морозостійкість) і густина.

На відміну від ізопренових каучуків БСК мають меншу ненасиченість, це пояснюється їхньою будовою і завдяки цьому мають меншу хімічну активність, тобто швидкість протікання реакції з киснем повітря і значення розчинності в ньому буде меншим. Під час окислення спостерігається структурування, що відбувається завдяки окисленню бічних вінільних груп в структурі каучуку.

Для продовження терміну зберігання під час полімеризації вводять антиоксиданти, при цьому зберігаються властивості полімеру. БСК розчиняються в бензині, аліфатичних, ароматичних і галогеновмісних вуглеводнях, не стійкі до дії нафтопродуктів, але досить стійкі до дії розбавлених і концентрованих кислот, спиртів, кетонів, мають високу водо- і газонепроникність.

Технологічні властивості. БСК отриманий шляхом емульсійної полімеризацією з малим вмістом регулятора, характеризуються високою в'язкістю (вище 100 ум. од.), твердістю (жорсткість 20-35 Н) та еластичним відновленням (еластичне відновлення по Дефо 4-5 мм.). Данний каучук дуже важко піддаються обробці, тому для уникнення такого негативного явища його піддають термоокисленню в повітряному середовищі протягом 35-40 хв при температурі 130-140 °С і тиску 0,3-0,33 МПа. Після термоокисленої деструкції падає його в'язкість та жорсткість (до 3-4,5 Н).

Регульовані каучуки є більш поширеними, на відміну від нерегульованих і складають основну масу БСК. Його переваги полягають в тому, що в залежності

від вимог можна отримати матеріали з різною в'язкістю (30-60 ум.од.) і жорсткістю (4-8 Н). У регульованих каучуків дещо знижене, ніж у нерегульованих еластичне відновлення (2,2-3,5 мм) за рахунок меншої розгалуженості молекулярних ланцюгів.

Нерегульовані каучуки добре обробляються на звичайному обладнанні, що застосовується при виробництві різних гумових виробів. Нерегульовані каучуки мають на відміну від ізопренових каучуків особливість, під час змішування відбувається підвищене теплоутворення і більший розхід енергії – це пояснюється міжмолекулярними взаємодіями молекулярних ланцюгів. Каучуки мають відносно велику усадку заготовок при формуванні та підвищену еластичність, вони добре гберізають форму.

БСК полімеризовані в розчинні мають гірші технологічні властивості в порівнянні з емульсійними. Вони мають недостатню клейкість, малу когезійну міцність, вузький температурний інтервал шприцювання та каландрування. дані недоліки можна усунути шляхом додавання нанокompозитів, пластифікаторів, які підвищують клейкість.

Ще одна відмінність отримання каучуку полімеризацією в розчині, полягає в тому, що завдяки такій полімеризації малий вміст низькомолекулярних фракцій і тому можна вводити великі кількості наповнювачів і пластифікаторів в порівнянні з емульсійними зі збереженням високих показників фізико-механічних властивостей гум. Це дає можливість знизити вартість гумових сумішей. У рецептурі гумових сумішей з СК(М)С в якості наповнювачів використовується технічний вуглець в дозуванні до 70 мас.ч. на 100 мас.ч., мінеральні наповнювачі, які покращують технологічні властивості (наприклад, зменшується усадка) і дозволяють отримати гуми з необхідними технічними властивостями.

Найкращими пластифікаторами для СК(М)С є високоароматичні нафтові масла (Пластар 20К, масло ПН-6 та ін.). Вони мало знижують фізико-механічні показники та покращуючи технологічні властивості гум. Широко застосовуються пластифікатори, які підвищують клейкість (каніфоль та інші смоли), та так, які сприяють диспергуванню технічного вуглецю та інших інгредієнтів гумових

сумішей (стеаринова і олеїнова кислоти, які ще виступають активаторами вулканізації).

Ще один інгредієнт гумових сумішей при полімеризації є протистарителі, поліфункціонального дії, що захищають гумові вироби від різного виду втоми та старіння.

Гуми, на основі високомолекулярних каучуків, мають ряд переваг в порівнянні з гумами на основі низькомолекулярних каучуків по зносостійкості та динамічній витривалості, та меншим теплоутворенням. До недоліків відносять високу в'язкість та жорсткість, що призводить до складності оброблення. Для зниження в'язкості в процесі коагуляції вводяться нафтові олії. Найкращим комплексом властивостей володіють каучуки наповнені високоароматичними маслами типу ПН-6.

Бутадієн-стірольний каучук СКС-10-Мег-АРКМ-15 є продуктом полімеризації бутадієну, стиролу і монометакрілового ефіру етиленгліколю, наповненого маслом ПН-6К [31-33].

Вулканізація. Завдяки ненасиченості бутадієн-стірольних каучуків, гумові суміші на їх основі добре вулканизуються сіркою в присутності органічних прискорювачів. Завдяки меншому вмісту подвійних зв'язків в БСК в порівнянні з ізопреновим або бутадієновим каучуками, а так само відносно високий вміст органічних кислот в матриці обумовлює більш сповільнену вулканізацію і меншу схильність до підвулканізації.

Найбільш ефективними для СК(М)С є прискорювачі з класу сульфенамід, завдяки яким гумові суміші в початковий період вулканізації мають індукційний період, що дозволяє збільшити час перебування гумових сумішей у в'язкотекучому стані при їх формуванні і тим самим поліпшити монолітність і якість виробів. Достатньою активністю володіють комбінації таких прискорювачів, як альтаксу і дифенілгуанідину, каптаксу і тіураму тощо.

Для кожного типу прискорювачів є певне оптимальне дозування, завдяки якому утворюються умови, найбільш сприятливі при вулканізації гумових сумішей і здійснюється максимальна міцність вулканизата. Дозування

прискорювачів визначається шляхом дослідження. Вміст сірки, для гумових матеріалів становить 1,0-2,5 мас.ч., частіше до 2 мас.ч.; вміст активаторів вулканізації - загальноприйнятий.

Внаслідок відсутності в складі каучуку, полімеризованого в розчині, органічних кислот, вони вулканизуються з більшою швидкістю. Можлива вулканізація БСК фенолформальдегідними смолами, органічними пероксидами і деякими іншими вулканізуючими агентами. Так як бутадієн-стирольні каучуки не здатні до кристалізації при деформації, для отримання вулканизаторів з високими механічними властивостями необхідно вводити в каучук підсилюючі наповнювачі. У табл.1.4 наведені рецептури стандартних сумішей.

Таблиця 1.4

Рецептура стандартних сумішей

СК(М)С-30АРК	100	-	-	-
СК(М)С-30АРКМ-15	-	100	-	-
СК(М)С-30АРКМ-27	-	-	100	-
СК(М)С-30АРКП	-	-	-	100
Сірка	2,0	2,0	2,0	2,0
Дибензтиазоліндисульфід	3,0	1,5	2,75	1,75
Дифенілгуанідин	-	0,3	-	-
Оксид цинку	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеаринова кислота	1,5	2,0	-	-
Технический углерод К-354	40,0	50,0	40,0	40,0

Температура вулканізації відбувається в межах 150-170 °С. Гуми на основі БСК при введенні в них активних наповнювачів характеризуються високою механічною міцністю і хорошою зносостійкістю.

Вони поступаються вулканизаторам на основі ізопренових каучуків по еластичним властивостям, збереженню міцнісних властивостей при підвищених температурах, динамічній витривалості і мають більшу теплотворення, а вулканизаторам на основі стереорегулярних бутадієнових каучуків, вони поступаються по теплостійкості і зносостійкості. Маслонаповнені гуми мають

дещо понижену еластичність і меншу міцність в порівнянні з ненаповненим маслом, але зберігають ці властивості на досить високому рівні.

При збільшенні в полімері зв'язкового стиролу властивості міцності і зносостійкості гум збільшуються, але істотно знижуються еластичність, динамічні властивості і морозостійкість [33].

Бутадієн-стирольні каучуки дуже широко використовуються в шинній промисловості, особливо при виробництві легкових шин, конвеєрних стрічок та рукавів, гумового взуття, підошов і каблуків, в кабельної промисловості.

Каучуки з невеликим вмістом зв'язкового стиролу застосовуються при виробництві морозостійких виробів, а каучуки з підвищеним вмістом стиролу - для виробництва виробів з підвищеними діелектричними властивостями, стійких до агресивних середовищ, а так само при виробництві ебоніту. Широкий асортимент торгових марок і невисока вартість призводить, що найбільш придатним є каучук для конкретних цілей.

1.4. Висновки до розділу 1

Аналіз літературних джерел показав, що модифікація еластомерних матеріалів різними добавками, зокрема БШВНТ, відкриває можливість отримання гуми з поліпшеними фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками.

Це є важливим напрямком розробки, оскільки для сучасних гумових сумішей пред'являють жорсткі вимоги щодо експлуатації.

Композиційні матеріали з полімерними матрицями і нановуглецевими наповнювачами, вироби з них, відрізняються високою міцністю, зносостійкістю, малою вагою; полімери, які можна фарбувати; матеріали радіаційного захисту; антистатика; покриття, що забезпечують блискавкозахист; датчики електричної та механічної напруги; електропровідна кераміка; наноелектроніка; пристрої зберігання і відновлення інформації; матеріали для ендопротезування; антикорозійні покриття; покриття, що забезпечують високе розсіювання теплової енергії; покриття для захисту від ультрафіолетового випромінювання, екрануючі та невідбиваючі електромагнітне випромінювання в радіочастотному та

інфрачервоному (ІЧ) діапазонах; адсорбційні матеріали; каталізатори; електрохімічні пристрої генерування і зберігання енергії - хімічні джерела струму, суперконденсатори, паливні елементи; матеріали, що акумулюють водень та інші речовини - енергоносії.

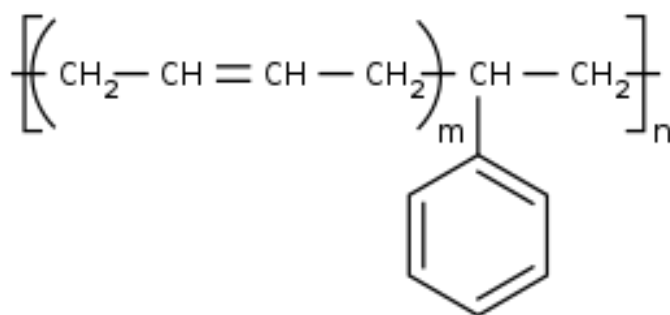
Таким чином, комплексне дослідження фізико-хімічних процесів направленої формування структури та властивостей нового класу еластомерних матеріалів наповнених нанорозмірними вуглецевими матеріалами, ВНТ, ВНВ, ТРГ, композиційних матеріалів на їхній основі з метою створення масштабного виробництва [27-28].

РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Зразки для досліджень

Бутадієн-стирольний каучук – це синтетичний каучук, який отримав найбільш широке застосування серед каучуків, він складається з двох мономерів: бутадієну та стиролу.

Базова технологія виробництва була винайдена в 1927 році в Німеччині. Активна каталітична система зшивання молекул мономерів, які перебували у вигляді водної емульсії, що в подальшому утворюють бутадієн-стирольні (α - метилстирольні) ланки. Емульсія утворюється під дією поверхнево-активних речовин або мила. Даний процес був названий емульсійною полімеризацією.



Отримання бутадієн-стирольного каучуку за технологією високотемпературної емульсійної полімеризації. Мономери утворюють емульсію у воді під дією поверхнево-активних речовин, дана реакція протікає при температурі 50 °С. При даній температурі конверсія відбувається на 5-6% в годину, і процес полімеризації зупиняють при 70-75 %, так як більш глибока конверсія може викликати погіршення фізичних властивостей. Завершення полімеризації (обрив зростання ланцюга) здійснюється додаванням інгібітору, таким як гідрохінон, який швидко реагує з радикалами і окислюючими агентами.

Інгібітор руйнує будь-які залишки каталізатор (ініціатор) і реагує з вільними полімерними радикалами. Не прореаговані мономери потім видаляються; спочатку випаровуванням при атмосферному тиску з подальшим

зниженням тиску видаляється бутадієн, потім стирол відгонкою низькокипящих фракцій водяною парою в колоні.

Дисперсія антиоксиданту додається для захисту продукту від окислення. При додаванні соляного розчину латекс частково коагулюється, а потім повністю коагулюється під впливом сірчаної кислоти. Коагульовані крупинки потім миють, сушать і упаковують на відвантаження.

Стандартні пропорції емульсійного бутадієн-стирольного каучуку становлять наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Стандартна пропорція емульсійного бутадієн-стирольного каучуку

Найменування	Мас. ч.
Бутадієн	5,0
Стирол	25,0
N-додецилмеркаптан	0,5
Пероксидсульфат кальцію	0,3
Мило	5
Вода	180

Отримання бутадієн-стирольного каучуку за технологією низькотемпературної емульсійної полімеризації. Основна різниця між двома процесами емульсійної полімеризації (високотемпературної і низькотемпературної) в системі ініціації. Використовуючи більш активну систему ініціації, полімеризація може бути здійснена при 5 °С з високим відсотком конверсії. Для ініціювання процесу використовується високоефективна окисно-відновна система. Низькотемпературну полімеризацію зупиняють при 60 % конверсії. При зниженні температури емульсійної кополімеризації бутадієну зі стиролом від 96 °С до -17 °С в кополімері підвищується вміст 1,4-транс-ланок з 51 до 80 % і знижується вміст 1,2-ланок. При зниженій температурі утворюється менше розгалужений кополімер з меншою полідисперсністю.

Отримання бутадієн-стирольного каучуку за технологією полімеризації в розчині. Полімеризація в розчині бутадієн-стирольного каучуку була проведена в 1960, коли вчені з компанії «Firestone» відкрили, що літій може бути використаний для виробництва бутадієн-стирольного каучуку розчинним методом. Цей процес став популярним в пізні 1980-ті. Значні потужності були побудовані в США, Європі і Японії, незважаючи на вже існуючі великі потужності емульсійного бутадієнстирольного каучуку, побудовані під час і відразу після Другої Світової Війни.

Промисловий синтез бутадієн-стирольних в розчині на металлорганіческих каталізаторах здійснюється при кополімеризації бутадієну зі стиролом в неполярному середовищі за присутності багатofункціональних літій органічних сполук.

Отриманий продукт має вузький молекулярний розподіл, меншу кількість розгалужень в ланцюзі, світліший колір і менше вміст не каучукової субстанції в порівнянні з емульсійним бутадієн-стирольним каучуком. Як результат, каучук, отриманий полімеризацією в розчині, має кращу стійкість до стирання, кращу гнучкість, більшу здатність до відновлення після деформації і більш низьке тепловиділення, ніж емульсійний каучук. У той час як міцність на розтягнення, модуль пружності, міцність на подовження і ціна виявляються однаковими.

Вуглецеві нанотрубки. Вуглецеві нанотрубки — це протяжні циліндричні структури діаметром від 5 до 20 нм, а завдовжки приблизно 1000 і більше нм, що складаються з одно-, дво- в багатьох шарів згорнутих в трубку гексагональних графітових площин і закінчуються зазвичай сферичною голівкою, яка може розглядатися як половина молекули фуллерена.

Розвиток методів синтезу вуглецевих нанотрубок (ВНТ) йшов по шляху зниження температур синтезу. Після створення технології добування фуллеренів було виявлено, що при випарюванні електродуги графітових електродів разом з утворенням фуллеренів утворюються протяжні циліндрові структури [28]. Мікроскопіст Суміо Гіджіма, використовуючи електронний мікроскоп (ПЕМ), першим ідентифікував ці структури, як нанотрубки. До високотемпературних

методів добування ВНТ відносяться метод електродуги. Якщо випарити графітовий стержень (анод) в електричній дузі, то на протилежному електроді (катоді) утворюється жорсткий вуглецевий наліт (депозит) в м'якій серцевині якого містяться БШВНТ з діаметром 15-20 нм і довжиною більше 1 мкм.

Установка для синтезу електродуги металоємна, енергозатратна, але універсальна для здобуття різних типів вуглецевих наноматеріалів. При цьому істотною проблемою є нерівномірність процесу при горінні дуги. Метод електродуги свого часу прийшов на зміну методу лазерного випаровування променем лазера. Установка для абляції є звичайною піччю з резистивним нагрівом, що дає температуру 120 °С. Аби отримати в ній вищі температури, досить помістити в неї мішень з вуглецю і направити на неї лазерний промінь, поперемірно скануючи всю поверхню мішені. Т.ч. група Смолли, використовуючи дорогі установки з короткоімпульсним лазером, отримала в 1995 р. нанотрубки, «значно спростивши» технологію їх синтезу[25].

Проте, вихід ВНТ залишався низьким. Введення в графіт невеликих добавок шкелю і кобальту (по 0,5 ат.%) дозволило збільшити вихід БШВНТ до 70-90 %[54]. Почався новий етап в уявленні про механізм утворення нанотрубок. Стало очевидним, що метал є каталізатором зростання. Так з'явилися перші роботи по здобуттю нанотрубок низькотемпературним методом - методом каталітичного піролізу вуглеводнів (CVD), де як каталізатор використовувалися частки металу групи заліза. Один з варіантів установки по здобуттю нанотрубок і нановолокон CVD методом є реактором, в який подається шертний газ-носіє, що відносить каталізатор і вуглеводень в зону високих температур.

Спрощено механізм зростання ВНТ полягає в наступному. Вуглець, що утворюється при термічному розкладанні вуглеводня, розчиняється в наночастці металу. Досягши високої концентрації вуглецю в частинці на одній з граней частки-каталізатора відбувається енергетично вигідне «виділення» надлишкового вуглецю у вигляді спотвореної полуфулеренової шапочки. Так зароджується нанотрубка. Вуглець, що розклався, продовжує поступати в частку каталізатора, і для скидання надлишку його концентрації в розплаві потрібно постійно позбавлятися в нього.

Півсфера (полуфуллерен), що підіймається, з поверхні розплаву, захоплює за собою розчинений надлишковий вуглець, атоми якого поза розплавом утворюють зв'язок, що є циліндровий каркас-нанотрубку.

Температура плавлення частки в нанорозмірному стні залежить від її радіусу. Чим менше радіус, тим нижче температура плавлення, унаслідок ефекту Гіббса-Томпсона[35]. Тому, наночастки заліза, з розміром порядку 10 нанометрами знаходяться в розплавленому стані нижче 60 °С. На даний момент здійснений низькотемпературний синтез ВНТ методом каталітичного піролізу ацетилену у присутності часток Fe при 55 °С. Зниження температури синтезу має і негативні наслідки. При нижчих температурах виходять ВНТ з великим діаметром (близько 100 нм) і сильно дефектною структурою типу «бамбук» або «вкладеш наноконуси». Отримані матеріали лише складаються з вуглецю, але до екстраординарних характеристик (наприклад модулю Юнга) спостережуваним в одностінних вуглецевих нанотрубках, що отримуються методом лазерної 'абляції' або синтезом електродуги, вони нав близько не наближаються [54].

2.2. Методи дослідження

Визначення міцнісних властивостей покриттів. Визначення міцності покриттів, здійснюються на розривній машині з електронним силовимірювачем Instron у відповідність з ГОСТ 270-75.

Випробування проводять при температурі (23 ± 2) °С і швидкості руху активного захвату (500 ± 50) мм / хв.

Допускається проводити випробування при підвищених температурах рекомендованого ряду: 70 ± 2 ; 100 ± 2 ; 125 ± 2 ; 150 ± 2 ; 200 ± 3 ; 250 ± 5 °С.

Рекомендується випробування зразків типу V проводити зі швидкістю руху активного захвату (1000 ± 50) мм / хв.

Зразки для випробування виготовляли наступним чином: відливали на підкладку розчин каучуку і висушували до досягнення постійної маси при кімнатній температурі. При необхідності покриття вулканізували в термостаті. З

отриманих таким чином покриттів вирубували зразки у формі двосторонньої лопатки з розмірами 4x20 мм. Зразок в формі лопатки закріплюють в захопленнях машини за установочними мітками так, щоб вісь зразка співпадала з напрямом розтягнення.

Перевіряють нульові установки приладів, що вимірюють силу і видовження, і пускають у хід механізм розтягування. В ході безперервного розтягування зразка фіксують силу, відповідну заданим видовженням.

У момент розриву зразка фіксують силу і відстань між мітками для зразків лопаток або відстань між центрами роликів для зразків кілець [34].

Визначення твердості. Твердість за Шором це один з методів вимірювання твердості матеріалів. Використовується для виміру твердості таких матеріалів як: еластomers, пластмаса, каучуки та продуктів їх вулканізації.

Метод вимірює глибину вдавнення і шкала були запропонована Альбертом Ф. Шором в 1920-х роках. Він же розробив вимірювальний прилад - дюрометр. Твердість по Шору позначається у вигляді числового значення шкали, до якого приписується буква.

Метод дозволяє вимірювати глибину початкового вдавнення або після заданих періодів часу, в окремих випадках визначають і одне і друге значення.

Метод є емпіричним випробуванням. Не існує простої залежності між твердістю, яка визначається за допомогою даного методу та фундаментальною властивістю випробуваного матеріалу.

Метод відрізняється порівняно великим розкидом значень результатів вимірів, але зручний своєю простотою (у тому числі конструкцією вимірювального приладу) і оперативністю проведення вимірювань, дозволяючи проводити їх, на готових виробах, криволінійних поверхнях досить великих радіусів та великогабаритних деталях. Через свою простоту набув такого широкого застосування у виробничій практиці.

Визначення твердості за Шором проводяться за ГОСТ 263-98 [35].

Перед випробуванням зразки кондиціонують при температурі $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ не менше 1 год, при цьому вони повинні бути захищені від дії прямих сонячних променів.

Випробуваний зразок поміщають на гладку горизонтальну поверхню. Твердомер встановлюють на зразок без поштовхів і ударів в перпендикулярному положенні так, щоб опорна поверхню майданчика стикалася із зразком.

Відлік значення твердості проводять за шкалою приладу після закінчення 3 с з моменту притиснення приладу до зразка.

Для зразків, у яких спостерігається подальше виразне занурення ідентора, показник відраховують після закінчення (15 ± 1) с, що обумовлюють в нормативно-технічній документації на гумові вироби, гуми та методи їх випробувань.

Твердість вимірюють не менше, ніж у трьох точках у різних місцях кожного зразка. За результат випробування приймають середнє арифметичне всіх вимірювань, округлене до цілого числа. Допустиме відхилення кожного вимірювання від середнього арифметичного значення не повинно перевищувати ± 3 одиниці. Результати зразків не порівнюються, якщо вони отримані при таких випробуваннях:

- виготовлені різними способами;
- виготовлені різної товщини;
- що складаються з різного числа шарів;
- зразків і виробів при відліку показника через 3 і 15 с [45].

Для дослідження наноматеріалів можуть застосовуватися практично ті самі методи, що і для дослідження звичайних кристалічних матеріалів. Проте в наноматеріалів існує особливість, яка полягає в пред'явленні підвищених вимог до розривної здатності методів, а саме можливість досліджувати ділянки поверхні зразків з розмірами менше 100-200 нм. Таким чином, можна виділити ряд методів структурного і хімічного аналізу, використання яких дозволяє врахувати специфіку наноматеріалів. Нижче представлено основні з таких методів.

Електронна мікроскопія. Використання електронного променя в

порівнянні із світловими, має таку перевагу, як мала довжина хвилі - це дозволяє збільшити роздільну здатність.

В даних мікроскопах для отримання зображення використовується сфокусовані пучки електронів, які направляють на поверхню досліджуваного об'єкту. Результати бомбардування можна збирати завдяки різним здатностям променів, одні з них проходять, інші відбилися, реєструючи вторинні електрони або рентгенівське випромінювання. Електронні мікроскопи, можуть збільшувати зображення у два мільйона разів, таке збільшення можливе, завдяки фокусуванню пучка електронів, яке можливе за допомогою спеціальних електронних лінз.

В даний час електронна мікроскопія розділяється на три головні групи: просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ, Transmission electron microscopy, TEM), електронна мікроскопія високого розділення (ВРЕМ, High-resolution electron microscopy, HREM), сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ, Scanning electron microscopy, SEM).

Просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ) – це найпоширеніший і найбільш універсальний класичний методом дослідження структурних дефектів матриць кристалів, використовується безпосередньо для аналізу морфологічних особливостей, розташування дефектів щодо решітки матриці, визначення розмірів дефектів. Для роботи на таких електронних мікроскопах потрібні спеціально підготовлені тонкі препарати, які прозорчі для електронів - фольги або репліки. Найбільш поширені ПЕМ з прискорюючою напругою 100 і 200, 300 і 400 кВ, при цьому досліджувані зразки повинні мати різну товщину в залежності від величини прискорюючої напруги. Репліки використовуються для спостереження фактури поверхні, мікрорельєфу досліджуваного зразка. Сама репліка - це тонка плівка якоїсь речовини, на якій отримують відбиток мікрорельєфу поверхні, по якій тримувати інформацію про структуру поверхні зразків. Це здійснюється, наприклад, шляхом напилення вугільної плівки або нанесення плівки желатину або лаку. Фольги - тонкі плівки, які отримують з масивних зразків, причому зменшення товщини зразка необхідно проводити таким чином, щоб не внести в досліджувану область додаткових порушень. Потоншений зразок, як і зняту

репліку, поміщають на спеціальну сітку з великими отворами і розміщують в колоні мікроскопа. Саме на фользі ведуться дослідження дефектоутворення в кристалах.

Довжина хвилі електронів з енергією 100 кеВ приблизно дорівнює 0,004 нм, а роздільна здатність звичайного ПЕМ складає $\sim 0,15$ нм. У дефектної області спостерігається зміна інтенсивності контрасту, оскільки в області викривлена решітка, дефекту чи наявне поле пружних напружень навколо дислокацій і виділень. При малій деформації решітки матриці дефект може не виявлятися. Крім того, оскільки проглядається маленька ділянку при спостереженні дефектів з щільністю менш 10^8 см^{-3} , для виявлення дефекту потрібно переглянути велику кількість фольги. Принципова схема ПЕМ, показана на рис. 2.1. Яка складається з електронної гармати і системи електромагнітних лінз, ув'язнених у вертикально розташовану колону, в якій підтримується вакуум [51]. Трансмісійна електронна мікроскопія високої роздільної здатності (ВРЕМ) - практично новий метод дослідження, дозволяє спостерігати безпосередньо кристалічну решітку матеріалу - отримувати зображення окремих площин кристалічної решітки. Найменша меж просторова відстань, яку вдалося розпізнати за допомогою електронної мікроскопії високої роздільної здатності, - 0, 1-0, 2 нм. Особливістю ВРЕМ є використання спеціальної оптики нового покоління в якій визначальним фактором при формуванні зображення є не дифракційний, а абсорбційний контраст.

Сканувальний електронний мікроскоп. Використання сканувального електронного променя по поверхні зразка є одним із способів автоматизації вимірювань. За своїми можливостями СЕМ є продовженням оптичної мікроскопії, що розширює її можливості в дослідженні топології поверхонь кристалічних матеріалів. Розширення найбільш поширених СЕМ досягає 5-10 нм при недосяжній для інших видів мікроскопів глибини різкості 0,6-0,8 мм, причому при вивченні топології поверхні цілком достатньо використання низьковольтних РЕМ з діаметром пучка електронів 10 мкм. Зазвичай використовують пучок електронів з енергією 10-30 кеВ, хоча в окремих випадках можуть використовуватися електрони з енергією в декілька сотень еВ. У СЕМ зображення об'єкта формується

послідовно по точках і є результатом взаємодії електронного пучка (зонда) з поверхню зразка. Кожна точка зразка послідовно опромінюється сфокусованим електронним пучком, який переміщається по досліджуваній поверхні подібно скануванню електронного променя в телевізійних системах. При взаємодії електронів зонда з речовиною виникають відповідні сигнали різної фізичної природи, які використовуються для синхронної побудови зображення на екрані монітору. Для формування зображення не використовується електронно-оптична система, зміна масштабів зображення здійснюється радіотехнічними засобами. Тому СЕМ принципово відрізняються від мікроскопів, як дифракційних приладів, в звичайному розумінні цього терміна. По суті сЕМ - це телевізійний мікроскоп.

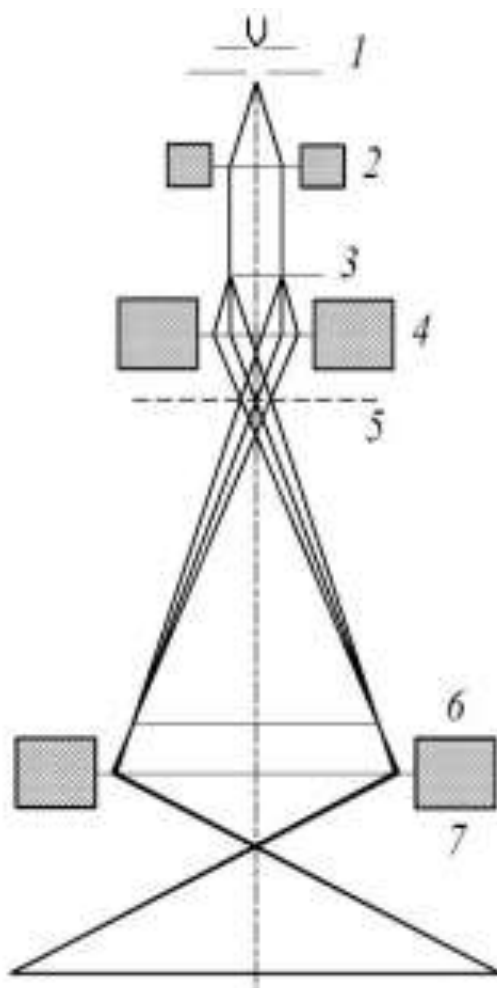


Рис. 2.1 Принципова оптична схема ПЕМ: 1 – катод; 2 – двох крокова електромагнітна лінза (конденсатор); 3 – об'єкт; 4 – об'єктивна лінза; 5 – первинне зображення; 6 – проміжне зображення; 7 – проектуюча лінза.

Одним з істотних переваг СЕМ є можливість в цілому ряді випадків проводити дослідження зразків практично без попередньої підготовки поверхні. Товщина зразків для СЕМ не має значного значення. Зразки можуть мати розміри порядку декількох десятків мм, і обмежуються тільки конструктивними можливостями власника. Область застосування методів СЕМ надзвичайно широка - приповерхневих структурних дефектів, дослідження топографії поверхні, електрично активних дефектів, визначення атомного складу поверхні, електричних і магнітних доменів [52-53]. Принципова схема СЕМ наведена на рис 2.2.

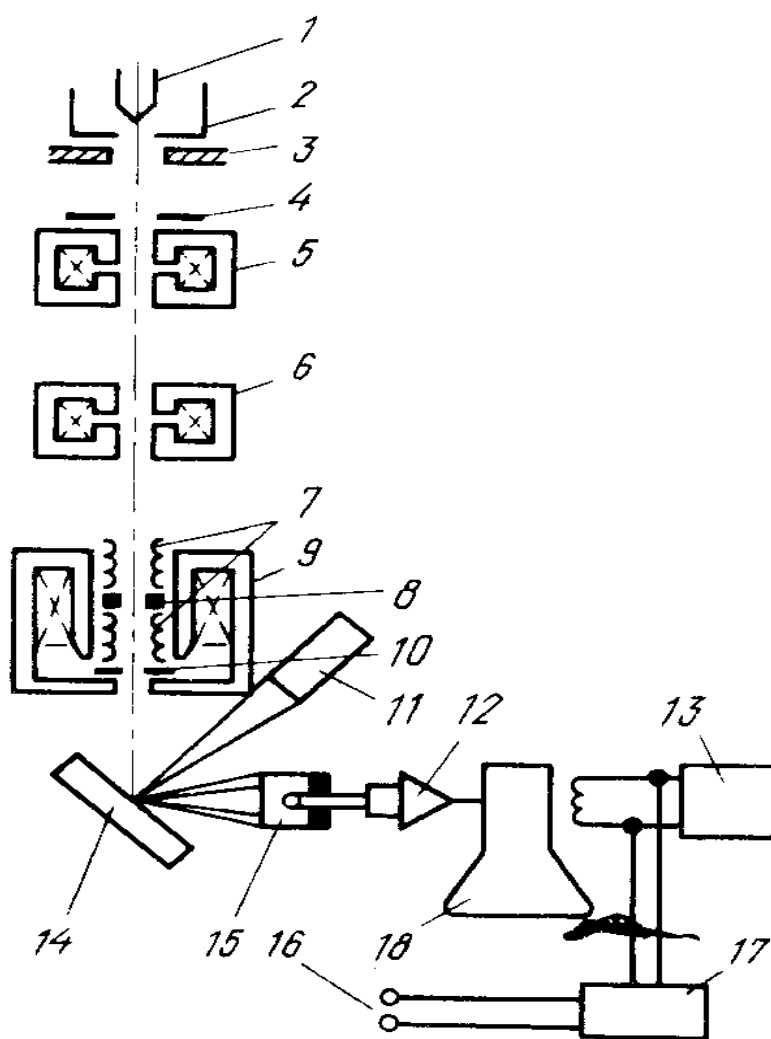


Рис. 2.2 Принципова схема СЕМ: 1- катод; 2- циліндра Венельта; 3- аноди; 4,10 - обмежуючі діафрагми; 5,6 - конденсорні лінзи; 7 - котушки, що відхиляють; 8 - стигматор, 9 - об'єктна лінза; 11- детектори рентгенівського випромінювання; 12 - підсилювачі; 13 - генератори розгортки; 14 - зразок, що вивчається; 15 - детектор вторинних електронів; 16 - подачі сигналу на котушки, що відхиляють, 17 - управління збільшення; 18 - електронно-променева трубка.

Спектральні методи дослідження. До спектральних методів відносять методи дослідження поверхні твердих тіл, засновані на аналізі енергетичних спектрів відбитих випромінювань, що виникають при опроміненні матеріалу, що вивчається, електронами, іонами і фотонами (рис. 2.3). Таких методів відомо в даний час декілька десятків. Проте не всі з цих методів мають особливе або переважне вживання в області дослідження наноматеріалів. Так, наприклад широко відомий метод рентгеноспектрального мікроаналізу має при кількісному аналізі діаметр аналізованої ділянки на зразку не краще 1-2 мкм, а метод рентгенівська фотоелектронна спектроскопія - навіть 2-10 мм. У зв'язку з цим нижче буде розглянутий ряд методів, які з одного боку по своїх можливостях представляють інтерес саме для вивчення наноматеріалів, а з іншо'ї- це найбільш ілюстративними та досить широко використовуваний.

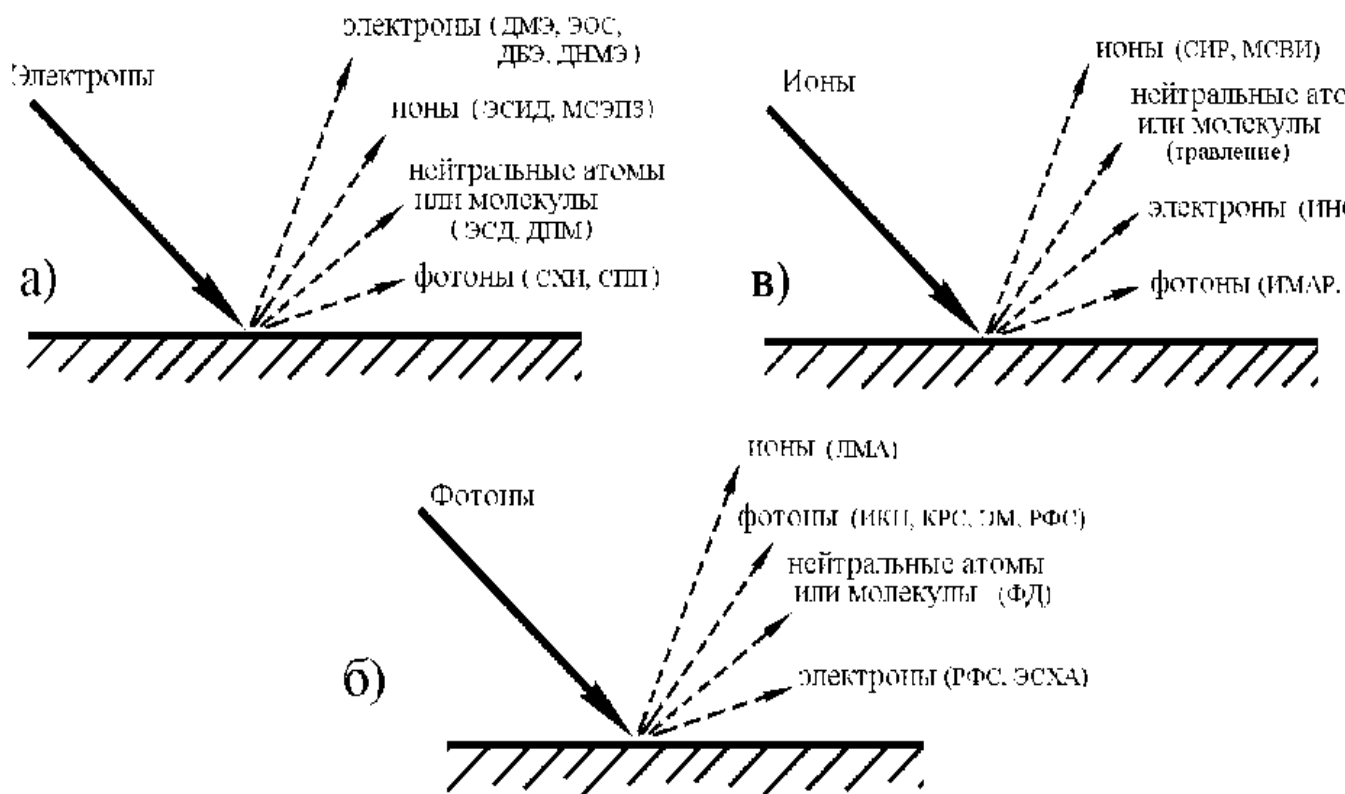


Рис. 2.3. Схема принципів роботи спектральних методів:

- а) методи, засновані на електронному опроміненні;
- б) методи, засновані на опроміненні фотонами,
- в) методи, засновані на іонному опроміненні;

1.4. Висновки до розділу 2

Було встановлено, що до складу гумової суміші буде входити БСК та БШВНТ. Завдяки працездатності БШВНТ в широкому інтервалі температур його використовують для герметизації нерухомих роз'ємних з'єднань трубопроводів, , відцентрових і плунжерних насосів, арматури, судин, апаратів та іншого обладнання в таких галузях промисловості, як хімічна, енергетична, газова, нафтодобувна, нафтопереробна, суднобудівна, авіаційна, автомобільна, космічна і багато інших.

Отриманні експериментальні зразки досліджувалися згідно ГОСТ 270-75 та ГОСТ 263-98.

РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Дослідження отриманих експериментальних зразків

На даний час потреби техніки та промисловості в наборі полімерних матеріалів з різними фізичними, хімічними та механічними, властивостями в більшій мірі задовольняються не за рахунок синтезу нових полімерів, а шляхом комбінації та модифікації вже давно відомих хімічних сполук. Широко використовуються нестандартні прийоми модифікації та полімеризацій, нові каталізatori та матеріалів на основі різноманітних полімерів. Отримані одним з таких способів матеріали є макроскопічно однорідними, хоча на молекулярному рівні, вони все ще залишаються неоднорідними матеріалами.

Властивості гуми можна змінювати введення наповнювачів різної форми, хімічної природи, питомої поверхні та розміру. На сьогодні науковий та прикладний інтерес викликає можливості використання вуглецевих наноматеріалів в каучуках, що мають особливий комплекс властивостей та характеристик.

Ефективність зміни їх властивостей та характер взаємодії молекул полімерів з ВНТ залежить від складових композитів та умов їх приготування. Зокрема, можливість утворення в полімерній матриці наномолекулярних структур, має велике значення, оскільки вуглецеві нанотрубки є центрами зародження кристалічної фази. Як вже відомо, співвідношення аморфної та кристалічної складових, впливатиме на термічні властивості, міцність нанокомпозитів. Матриці на основі еластомерів є сприятливими системами для дослідження структуроутворюючої здатності БШВНТ, оскільки БШВНТ вводяться до процесу вулканізації (полімеризації), на стадії мономеру[36].

За основу обираємо БСК (SBR 1502) та варіюємо кількість введеного БШВНТ. Гумову суміш роблять на холодних вальцях протягом 30 хв,

змішуючи бутадієн-стирольний каучук та БШВНТ. Потім на вальцях додавали компоненти, що забезпечують вулканізацію системи. Загальний час змішування на вальцях становить 20 хв. при температурі не більше 70°C. Для оцінки міцності властивостей на основі отриманих композицій проводили вулканізацію на гарячому пресі при температурі 160 °C протягом 30 хв.

Склад модифікованої гумової композиції на основі комбінації хлоропренового та бутадієн-нітрильного каучуків наведений у табл. 3.1.

Таблиця 3.1.

Гумова композиція на основі бутадієн-стирольного каучуку

Назва сировини	Кількість матеріалу, мас. ч.
БСК	46
Білила цинкові	2,5
Магnezія палена	1,2
Сірка	0,7
Альтакс	0,3
Неозон Д	0,6
Діафен ФП	0,6
Тіурам Д	0,15
Стеарин	0,5
ТВ П-803	35
ДБФ	9,3
Парафін	1,4
БШВНТ	0.1 - 2.5

Відповідності до поставленої задачі метою є створення гумової композиції з поліпшеними фізико-механічними властивостями та експлуатаційними характеристиками на основі бутадієн-стирольного каучуку, вимоги до якої наведено у табл. 3.2 [37].

Визначаємо умовну міцність при розтягуванні, відносне видовження при розриві кожної з сумішей за ГОСТ 270-75, твердість сумішей за ГОСТ 263-98, так як це одні з найважливіших вимог до гуми згідно сфери застосування.

Результати експериментальних даних вказані у табл.3.3, 3.4, 3.5.

Таблиця 3.2

Основні фізико-механічні показники гумової композиції

Найменування показників, що перевіряються	Норма згідно ТУ 0051166-98
Гранична міцність при розтягуванні, МПа	не менше 8.5
Відносне видовження при розриві, %	не менше 130
Твердість за Шором, відн. од.	50-75

Таблиця 3.3

Залежність твердості за Шором від складу суміші

Зразки	Норма згідно ТУ 0051166-98	Твердість, одиниці Шора, відн. од.
№ 1 (без ВНТ)	55-75	69
№ 2 (0.1% мас. ВНТ)		66
№ 3 (0.25% мас. ВНТ)		70
№ 4 (0.5% мас. ВНТ)		75
№ 5 (1.0% мас. ВНТ)		77

Таблиця 3.4

Результати термічного аналізу складу

Показник	Склад БСК з різним вмістом ВНТ, мас.%.	
	0	0,5
T _{5%} , °C	307	355

Визначення відносного видовження (ε_p) при розриві. Досліджувана суміш має відповідати ряду вимог, одним з яких є показник відносного видовження при розриві, який має бути не менше 130.

Таблиця 3.5

Фізико-механічні характеристики вулканізаців

Технічні умови	Модифікована гума ВНТ			
	1	2	3	Δ ,%
Концентрація ВНТ, мас.%	0	0,5	1,0	
Гранична міцність на розрив, МПа	9,02	104	102	14
Видовження при розриві, %	142	185	208	38
Зносостійкість, $\text{cm}^3/\text{Вт}$	255	105	96	58
Енергія зносу, $\text{Дж}/\text{mm}^3$	144	391	361	165
Старіння, 100°C , 24 час, %	15	4,1	8,1	27

3.2. Аналіз та оцінка отриманих результатів

При вмісті ВНТ 0,5-1,0 мас.%. в 2-4 рази збільшуються фізико-механічні показники (зразок №3). Максимальне відносне видовження та максимальну граничну міцність має композит з вмістом ВНТ 0,5 мас.%. Композит такого складу у полімерній матриці має найбільшу енергію зв'язків. При подальшому збільшенні вмісту вуглецевих нанотрубок до 5,0 мас.%. зменшуються фізико-механічні показники, тобто поступово руйнується енергія зв'язку в полімерній матриці.

Ріст вмісту ВНТ в композитах від 0,1 до 2,0 мас.%. приводить до значного збільшення міцності композиту, а при подальшому збільшенні ступення наповнення ефект посилення знижується, при цьому зростає вязкість пасти і знижуються фізико механічні звязки (табл.3.5).

Для каучуків введення БШВНТ впливає на всі досліджувані показники: зменшується деформація руйнування, росте міцність на розрив і твердість нанокомпозитів зі збільшенням концентрації ВНТ в дослідженому інтервалі. Слід відмітити, що залежності не лінійні, і можливо знайти оптимальне значення концентрації ВНТ з точки зору споживчих характеристик.

У вихідний склад гум входить технічний вуглець (сажа), який виконує роль наповнювача з ефектом посилення. Як відомо, ефект посилення при використанні в якості наповнювача сажі або інших активних наповнювачів відбувається завдяки утворенню «сітки» в результаті з'єднання активних частинок, які пронизують всю масу каучуку в усіх напрямках. Тобто, каучук і наповнювач утворюють два взаємопроникних безперервних кластера. Функціональні групи, що існують на поверхні сажі: $-\text{OH}$, $-\text{OON}$, $>\text{C}=\text{O}$, та ін. забезпечують при вулканізації хімічну взаємодію з сіркою і каучуком. При утворенні хімічних зв'язків між сажею і каучуком повинна зменшуватися ненасиченість каучуку. Вважається, що в утворенні сітки можуть брати участь тільки ті зв'язки, які знаходяться на відстані 0,3 нм від частинок сажі, середній діаметр яких приймається як 3 нм. При таких відстанях насичується не більше 1,5% від загальної кількості ненасичених зв'язків в каучуку. В результаті таких взаємодій молекули каучуку стають менш рухливими.

На даний час добре відомо, що введення вуглецевих нанотрубок в полімерну матрицю істотно змінює її характеристики: змінюються фізико-механічні властивості: електропровідність, теплопровідність, а також поріг міцності. Зміна характеристик обумовлена великим фактором форми вуглецевих нанотрубок (відношенням довжини до діаметра), який становить більш, ніж 10^3 . Вплив нанотрубок на структуру та властивості композиту тим суттєвіший, чим більша однорідність їх розподілу [10]. Полімерні композити з багат шаровими вуглецевими нанотрубками [38] синтезують шляхом обробки в газовій суміші каталізатору росту. Синтез ведуть шляхом багаторазової обробки каталізатора росту з базальтової луски сумішшю із водню, аргону та пропан-бутану. Синтезовані вуглецеві нанотрубки охолоджують у вакуумі,

потім додають до поліхлортрифторетилену та пресуються при температурі розплаву полімеру. Це дозволяє отримати маскуючий захисний матеріал, спростити спосіб його одержання; але міцність та ступінь деградації цього композитного матеріалу недостатня.

Ефективним механізмом підвищення міцності композитів "полімер-багатошарові вуглецеві нанотрубки" є кристалізація композиту. Ступінь кристалічності може змінюватись в залежності від концентрації вуглецевих нанотрубок. При дуже малих концентраціях вуглецевих нанотрубок ступінь кристалічності може бути недостатньою через малу кількість «центрів кристалізації»; при великих концентраціях нанотрубок ці центри можуть «заважати» один одному: зростає число «периферійних» молекул, про що свідчить збільшення напівширини рентгенівських рефлексів. Виготовлення композиту включає синтез багатошарових вуглецевих нанотрубок діаметром D в газовій суміші каталізатора росту, додавання нанотрубок з масовою концентрацією N до полімеру та пресування при температурі розплаву полімеру. Потім для визначення концентрації N попередньо додатково виготовляють зразки композитів з різною концентрацією нанотрубок і вимірюють залежність ІЧ поглинання композитів для даного діаметру нанотрубок D та полімеру від масової концентрації нанотрубок в композиті, з якої визначають концентрацію нанотрубок N , яка відповідає максимуму ІЧ поглинання в області частоти sp^3 гібридизації нанотрубок. При цьому використовують багатошарові вуглецеві нанотрубки з діаметром $D = 20 \div 25$ нм з концентрацією $N = 0,25 \pm 0,05$ мас.%, а в якості полімеру використовують поліпропілен або поліамід.

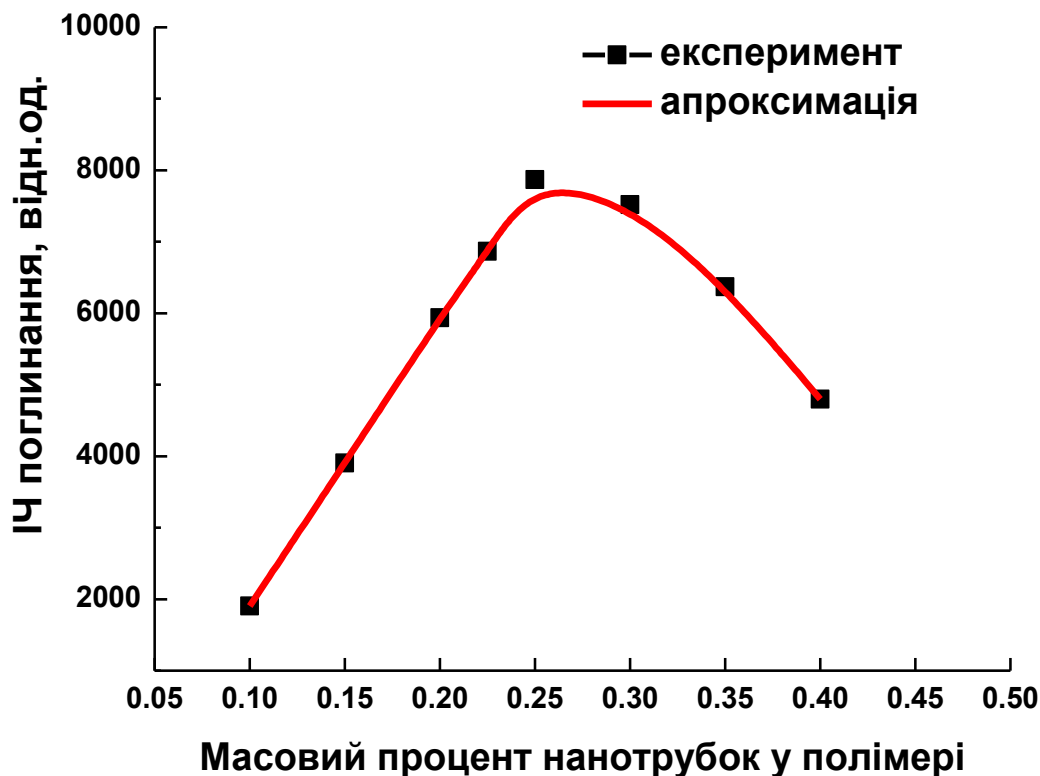


Рис.3.1 Залежність ІЧ-спектру від концентрації ВНТ

На рис.3.1 наведена експериментальна залежність ІЧ поглинання в області зв'язків sp^3 гібридизації вуглецевих нанотрубок на частоті 1370 см^{-1} від масової концентрації багат шарових вуглецевих нанотрубок діаметром 20 нм (значки) в композиті «поліамід 6 - багат шарові вуглецеві нанотрубки» та апроксимація цієї залежності одновимірною гаусовою кривою (лінія).

Очевидно, що ВНТ є більш ефективними наповнювачами, що обумовлено, по-перше фактором форми. Відношення максимального розміру (довжини) до мінімального розміру (діаметру) для ВНТ становить 10^3 і більше разів. При цьому питома поверхня ВНТ становить $\geq 200\text{ м}^2/\text{г}$, в порівнянні з технічним вуглецем, для якого ця величина складає $\leq 100\text{ м}^2/\text{г}$ [10].

Релаксаційний механізм диспергування ВНТ і модель молекулярно-колоїдної організації структури гуми [21] засновані на гетерогенності ньютонівської текучості еластомерів з вимушеним склеюванням найменш

рухомих високомолекулярних фракцій. Диспергирование ВНТ починається зі зв'язування ними сегментів прохідних ланцюгів еластомеру, які склюються в зоні зсувних напружень, змушуючи ланцюг перенапружуватися і розтягувати агломерати на вуглець-каучукові частки. Ізоляцію в частинках ВНТ провокує зниженням сегментальної рухливості звязуючого еластомеру, що і призводить до зменшення і зміцнення частинок з кожним циклом стеклування. Перенапруженні ланцюги матриці, поступаються часткам по міцності, розриваються на кордоні з застеклованими сегментами на макрорадикали, які ініціюють процеси зшивання, які додатково зміцнюють частинки еластомірними перехідними шарами. Щільно зшиті перехідні шари пов'язують вуглець-каучукові частки в ланцюгові структури, армуючі матриці, а пухкі - набухають в сегментах матриці і можуть руйнуватися в умовах вальцювання гумової суміші.

З викладеного випливає, що посилення еластомерів не є ізольованим явищем на міжфазній границі, а являє собою складний колоїдно-хімічний процес формування міжфазної області та вулканізаційних структур в вуглець-каучукових вузлах сітки гуми. Деформування гуми починається з передислокацією вузлів сітки шляхом подолання їх фізичних взаємодій у ланцюгових структурах і з матрицею, що супроводжується зниженням їх функціональності внаслідок розриву перенапружених ланцюгів. На заключних стадіях руйнування можуть деформуватися і вузли, що сприяє дисипації перенапруг з міжфазної границі, додатково підвищує міцність гуми. Важливу роль в підвищенні здатності до деформації вузлів сітки грає окклюдований каучук, а знижують її полярні модифікатори.

Зміцнюють міжфазну межу і ущільнюють перехідні шари в вузлах сітки гуми, що зменшує їх здатність до деформації. При зниженні ненасиченості каучуку гидруванням процесу зшивання перерозподіляються з міжфазної межі на весь об'єм частинок, збільшуючи товщину перехідних шарів і функціональність вузлів та на 30% - міцність гум.

Слід так само відзначити, що введення ВНТ як добавки в еластомерну матрицю необхідно вводити безпосередньо на початковій стадії, а потім вже додавати всі необхідні наповнювачі - технічний вуглець, аеросіл.

Таким чином, сукупність рецептурно-технологічних способів керуванням функціональністю, міцністю і здатністю до деформації вузлів сітки, міжфазної взаємодії всередині них, товщиною і щільністю перехідних шарів становить основи посилення, що дозволяють цілеспрямовано змінювати властивості гуми [17-19].

3.3. Висновки до розділу 3

Згідно отриманих експериментальних залежностей ВНТ, введені в кількості 0.1-0.25 % мас., має найбільш максимальні значення фізико-механічних властивостей гумової суміші. При подальшому введенні ВНТ спостерігалось зменшення показників умовної міцності та відносного видовження при розриві. Це обумовлюється руйнуванням зв'язків в еластомерній композиції.

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

4.1. Характеристика виробництва еластомерів

Виробництво гумотехнічних виробів (ГТВ) є одним з найбільш шкідливих викидів в атмосферу не за кількісним складом, а за якісним. Викиди підприємств з виробництва ГТВ відрізняються агрегатним станом та різноманітністю за складом - аерозолі, гази, пари, тверді речовини. До складу газоповітряних викидів виробництва ГТВ входять такі шкідливі речовини, як сірка, технічний вуглець (сажа), фенілнафтиламін (неозон Д), оксид цинку, бензин, а-меркаптобензотіазол (каптакс), тетраметилтіурамдісульфіт (тіурам), бісдісульфід (альтакс), толуол, тальк, ацетон, ацетофенол, капролактам, акролеїн, акрилонитрил, диметиламин, сірководень, бензол, скипидар, метанол, фенол та багато інших з'єднань.

Складний склад речовин, що виділяються пояснюється великою номенклатурою виробів, що випускаються і відповідно використовуваних для їх виготовлення матеріалів та інгредієнтів, а також різноманітністю процесів отримання гумотехнічних виробів. При їх виготовленні застосовуються близько 30 видів каучуків, понад 100 інгредієнтів, розчинників і органічних добавок.

Практично всі технологічні операції виробництва гумотехнічних виробів є джерелами виділення шкідливих речовин. Сюди відносяться зберігання, розтарування, розвішування, транспортування матеріалів, підготовка сумішей, формування заготовок, складання виробів, просочення тканин, вулканізація та інші операції [40].

ГТВ виготовляють різними способами: складанням з окремих заздалегідь підготовлених деталей або напівфабрикатів з наступною вулканізацією; формуванням з одночасною або подальшою вулканізацією; литтям гумової суміші в форму методом інжектування з наступною

вулканізацією. Заготівля деталей здійснюється формуванням методом шприцювання або каландрування гумових сумішей. Ці операції супроводжуються нагріванням гумової суміші, при якому з неї виділяються різні гази, а також пил тальку, крейди та каоліну.

Просочення тканин, а також процеси склеювання деталей при складанні гумових виробів супроводжуються виділенням в атмосферу різних розчинників, наприклад бензину БР-1 або БР-2, етилацетату.

На підприємствах гумотехнічних виробів, як правило, використовується гаряча вулканізація при температурі 140 - 170°C і підвищеному тиску. Якщо при проведенні попередніх технологічних операцій виділення шкідливих речовин в атмосферу відбувається рівномірно по часу, то при вулканізації вони виділяються нерівномірно. Максимальне виділення шкідливих речовин відбувається в кінці процесу вулканізації при відкриті кришки вулканізаційного котла або при розкритті прес-форм. По мірі охолодження гумових виробів виділення вулканізаційних газів в значній мірі зменшується. Кількість виділених шкідливих речовин при охолодженні виробів і час їх виділення прямо пропорційні масі виробів і площі їх поверхні.

Спектр вуглеводнів, що забруднюють атмосферу, досить різноманітний. Значна частка летючих (понад 50%) з'єднань поділяються на ароматичні вуглеводні (бензол, толуол, стирол і їх похідні); нормальні та ізопарафіни (2,5-диметилгексан, додекан, 2,3,5-триметилгексан); олефіни (октен-1, нонен- 1, детен-3 і ін.), більшість з яких відноситься до летучих органічних сполук (ЛОС) .

Для запобігання забруднення повітряного басейну технологічне обладнання виробництва гумотехнічних виробів має бути герметизоване, оснащено типовими обладнаннями і укриттями. Всі джерела викидів обладнуються газопилоочисними установками з необхідним ступенем очищення.

Стічні води виробництва гумотехнічних виробів характеризуються наявністю в них зважених речовин, розчинників і вуглеводнів. Як правило,

вони піддаються локальній очистці з подальшим доочищенням на заводських або загальноміських очисних спорудах.

Гумові невулканізовані і вулканізовані, гумовотканинні невулканізовані і вулканізовані, текстильні і гумо-металічні відходи є найважливішими при виробництві ГТВ.

Гумові невулканізовані відходи (ГНВВ) включають в себе гумові суміші, непридатні для використання за прямим призначенням, а також залишки гумових сумішей. Найціннішим їх компонентом є каучук, вміст якого досягає 90% і більше. За якістю цей вид відходів наближається до вихідних гумових сумішей.

Технологія переробки ГНВВ складається з підготовки відходів до використання: сортування і очищення від сторонніх включень, обробки очищених відходів на змішувальних вальцях з метою усереднення фізико-механічних показників. Розігріта суміш зрізається з вальців каліброваними листами і надходить на заготівельний ділянку для виробництва готової продукції.

Гумові вулканізовані відходи (ГВВ) - це відходи виробництва гумових сумішей на стадіях вулканізації та оздоблення готової продукції, а також браковані вироби. Вміст каучуку, хімічно пов'язаного з іншими інгредієнтами, в цих відходах досягає майже 50%.

ГВВ - цінна вторинна сировина, хоча за якістю відрізняється від первинної. Її використовують при виготовленні товарної гумової крихти, яка застосовується на підприємствах як добавка до первинної сировини.

Приблизно від 20% до 30% гумотехнічних відходів (серед яких 60% невулканізовані) використовують на самих підприємствах для виготовлення виробів широкого вжитку (листи покрівельні волокнисті; рулонна покрівля; плити для підлог в тваринницьких приміщеннях; плити для покриття спортивних споруд; амортизатори для залізничних шпал; технічна пластина; пакувальні кільця; деталі сантехнічного обладнання; запасні частини до

автомобілів: гальмівний башмак, фартух захисний, ущільнювач для передніх крил, захисні кожухи, килими; накладки для лиж; гумові відра; і т. д.).

4.2. Методи переробки відходів гумо-технічних виробів

Проблема утилізації відходів в тому числі відходів гуми в сучасному суспільстві залишається значно важливою, незважаючи на розвиток технології виробництва нової технологічної і в міру екологічно безпечної продукції.

Відомі способи переробки вулканізованих гумових відходів можна розділити на хімічні, фізико-хімічні та фізичні.

Хімічні методи переробки призводять до незворотних хімічних змін не тільки гуми, але і речовин, її складових (каучуків, наповнювачів і т. д.). Ці методи здійснюються при високій температурі, внаслідок чого відбувається деструктивне руйнування матеріалу. До хімічних методів належать спалювання і піроліз. До цієї групи належать методи, що призводять до глибоких незворотних змін структури полімерів. Як правило, ці методи здійснюються при високих температурах і полягають в термічному розкладанні (деструкції) полімерів в тому чи іншому середовищі і отримання продуктів різної молекулярної маси. До цих методів належать спалювання, крекінг, піроліз. Крекінг - промисловий процес, при якому вуглеводні з фракцій нафти сильно нагрівають під тиском; в результаті великі молекули розриваються на дрібні молекули, наприклад вищі фракції (дистилят - рідина, отримана після конденсації в процесі перегонки) перетворюються в бензин і гас. Піроліз - термічний (теплове) розкладання хімічної сполуки [30].

Спалювання відходів полімерів. До складу відпрацьованої покришки входять приблизно 50% каучуку, 35% наповнювачів (переважно технічний вуглець), 6% сталевих кордів. Гума має теплотворну здатність близько 8600 Ккал/кг, що перевищує вугілля і дещо поступається нафті. Оскільки поки все ще спалюється дуже велика кількість нафти, з точки зору збереження сировинної бази проти спалювання шин немає ніяких заперечень крім того,

що спалювання шин - процес дорожчий і менш екологічний. Спалювання відходів може бути використано для отримання теплової енергії.

Існують два способи спалювання з метою утилізації енергії: прямий і непрямий. У першому випадку шини, грубо подрібнюють або цілком, спалюють в надлишку кисню. Іноді грубо подрібненні шини додають до іншого матеріалу, що спалюють для підвищення його теплотворної здатності (наприклад, до побутових відходів в установках для спалювання сміття). У другому випадку на спалювання надходить газ, отриманий в процесах переробки зношених шин, наприклад, при піролізі. Енергія пального газу використовується для отримання гарячої води або водяної пари за допомогою теплообмінників. Установки для утилізації гуми в якості палива можуть мати тип циклонних або циліндричних печей, що обертаються або нерухомих. У порівнянні зі спалюванням нафти, використання зношених гумових виробів в якості палива характеризується більш високим рівнем забруднення навколишнього середовища газами від горіння. Особливо ускладнює очистку газів високим вмістом сірки в гумі (до 2%).

Крекінг і піроліз. Дані способи поєднують переваги охорони навколишнього середовища і як бази для можливого отримання цінних хімічних продуктів. Вони засновані на термічному розкладанні відходів при відсутності або великому дефіциті кисню з метою збереження вуглеводневої сировини. Як і при крекінгу нафти, при руйнуванні сітки вулканізованого каучуку виділяються низькомолекулярні речовини, які можуть застосовуватися в якості хімічної сировини або використовуватися як паливо.

Деполімеризація вулканізаторів при піролізі настає в результаті розриву поперечних зв'язків і основних ланцюгів сітки. У процесі піролізу гумових виробів отримують різноманітні продукти: газоподібні (близько 12%), тверді (близько 36%), рідкі (35%-52%), співвідношення між якими залежить від умов проведення процесу. Газоподібна фаза зазвичай складається з суміші водню, метану, окису і двоокису вуглецю, і низькомолекулярних насичених вуглеводнів. Вихід рідких продуктів залежить від умов нагрівання. У рідкій

фазі знаходяться переважно ізопрен, стирол, дипентен, трипентен, бутадієн і багато інших, частіше ненасичених сполук і нафтові олії. Твердий залишок піролізу містить наповнювачі, окис цинку, термічно нерозкладні вуглеводні каучуку і вторинні сполуки [36].

Найбільший інтерес з продуктів піролізу, придатних до повторного використання є технічний вуглець. Однак більшість з існуючих методів піролізу не дає високоякісного технічного вуглецю. Піролізна сажа характеризується високою зольністю і низькою підсилюючою дією. Однією з областей її використання може бути виробництво друкарських фарб. Рідкі продукти піролізу можна використовувати в якості плівкоутворюючих розчинників, пластифікаторів, пом'якшувачів для регенерації гум. Важка фракція піролізата як добавка до бітуму, що використовується в дорожньому будівництві, може підвищити його еластичність, стійкість до холоду і вологи. З газоподібної фракції піролізу можна виділяти ароматичні масла, придатні для застосування у виробництві гумових сумішей. Низькомолекулярні вуглеводні можуть бути використані в якості сировини для органічного синтезу і як паливо.

До піролітичних методів утилізації вулканізованих відходів можна віднести способи термічного розкладання їх в середовищі вуглеводневих масел і в бітумі. При розкладанні в середовищі масел виходить суспензія сажі в важкому маслі, яку можна використовувати в якості палива замість мазуту, а в деяких випадках включати в процес отримання каучуку.

Інтерес до піролізу обумовлений тим, що з його допомогою можна утилізувати значну кількість будь-яких видів відходів гуми, а отримані продукти використовувати в різних галузях промисловості як сировину для виробництва асфальту, мастики, антикорозійного покриття і палива. Збільшенню інтересу до піролізу гуми сприяла встановлена дослідженнями можливість отримання технічного вуглецю, використовуваного в якості наповнювача гуми. Однак жоден з існуючих до теперішнього часу процесів поки не дав високоякісного технічного вуглецю.

Незважаючи на те що, хімічні методи утилізації відходів дають продукти, що мають певну цінність, їх головний недолік полягає в тому, що не зберігаються вихідні полімерні матеріали-каучуки і волокна, тобто цінність одержуваних продуктів значно нижче цінності вихідних матеріалів.

У зв'язку з цим великий інтерес представляють фізико-хімічні методи переробки відходів, під якими мається на увазі регенерацію, яку здійснюють різними способами, дозволяючи зберегти структуру сировини, використану в процесі виробництва гуми. При регенерації руйнується просторова вулканізаційна сітка за рахунок теплового, механічного та хімічного впливу на гуму. Одержуваний продукт - регенерат - володіє пластичними властивостями і використовується при виготовленні гумових сумішей з метою заміни каучуку.

Загальним принципом більшості існуючих методів регенерації є термоокиснювальна або термомеханічна деструкція набряклих вулканікатів. Процес регенерації включає наступні технологічні операції: сортування та подрібнення гуми, звільнення її від текстильного волокна і металу, девулканізацію механічну обробку девулканізата. Різні способи регенерації відрізняються головним чином технічним оформленням процесу девулканізації. До застарілих методів регенерації відносяться лужний, кислотний, термічний, паровий, а також метод розчинення. Найбільш широке поширення отримав безперервний термомеханічний метод. Процес девулканізації в даному випадку здійснюється в безперервному шнековому девулканізаторі в присутності пом'якшувача і активатора деструкції.

Фізичні методи переробки відходів представляють собою різні способи їх подрібнення з метою отримання гумової крихти, яка найбільш повно зберігає властивості гуми. Процес подрібнення гуми досить складний, оскільки, завдяки її високим еластичним властивостям, енергія, що витрачається на руйнування, витрачається в значній мірі на механічні втрати. Ефективність подрібнення гуми залежить від температури і швидкості прикладання навантаження. Якщо процес подрібнення відбувається при

температурі нижче температури склування полімеру, то його деформації невеликі і руйнування носить крихкий характер [33].

Різні методи подрібнення можна в залежності від умов проведення процесу поділити на кріогенне подрібнення і подрібнення при позитивних температурах. Незважаючи на можливість отримання тонкодисперсних порошків гум і малі енерговитрати на власне процес подрібнення гуми, кріогенна технологія має досить істотний недолік, пов'язаний з високою вартістю хладоагентів.

4.3. Законодавча база захисту навколишнього середовища на хімічному підприємстві

Згідно загальних екологічних вимог щодо експлуатації підприємств, встановлених низкою нормативно правових документів, хімічні підприємства зобов'язані вживати ефективні заходи з дотримання технологічного режиму і виконання вимог з охорони природи, раціонального використання і відтворення природних ресурсів, оздоровлення довкілля. Підприємства також повинні забезпечити дотримання встановлених нормативів якості довкілля на основі дотримання затверджених технологій, впровадження екологічно безпечних технологій і виробництв, надійної й ефективної роботи очисних споруд, установок і засобів контролю, знешкодження й утилізації відходів.

Викид і скид шкідливих речовин, захоронення відходів допускаються на основі дозволу, що видається спеціально уповноваженими на те державними органами. В дозволі встановлюються нормативи ГДВ і ГДС шкідливих речовин й інші умови, що забезпечують охорону довкілля і здоров'я людини. Порухення встановлених нормативів тягне за собою обмеження, призупинення діяльності підприємства за приписом спеціально уповноважених на те державних органів в області охорони довкілля та санітарно-епідеміологічного нагляду. Підприємства, що спричинили шкоду довкіллю, здоров'ю і майну громадян забрудненням навколишнього

середовища зобов'язані її відшкодувати в повному об'ємі відповідно до чинного законодавства.

Конкретніші екологічні вимоги до експлуатації підприємств, що стосуються охорони атмосферного повітря і захисту від несприятливого впливу відходів виробництва і споживання, визначенні відповідними нормативно-правовими актами України. Згідно вимог ЗУ "Про охорону атмосферного повітря" при експлуатації об'єктів господарської й іншої діяльності не можна перевищувати нормативи якості повітря відповідно до екологічних, санітарно-гігієнічних, а також будівельних норм і правил. Забороняється розміщення й експлуатація об'єктів господарської й іншої діяльності, які не мають передбачених правилами охорони атмосферного повітря установок очищення газів і засобів контролю за викидами шкідливих речовин в атмосферу.

Підприємства, що мають стаціонарні джерела викидів шкідливих речовин в атмосферне повітря, зобов'язані: забезпечувати проведення інвентаризації викидів шкідливих речовин і розробку норм ГДВ; упроваджувати маловідходні й безвідходні технології з метою зниження рівня забруднення; планувати і здійснювати заходи з уловлювання, утилізації, знешкодження викидів шкідливих речовин в повітря, скорочення чи повне виключення таких викидів; здійснювати заходи з попередження й усунення аварійних викидів шкідливих речовин, а також з ліквідації наслідків його забруднення; здійснювати облік викидів шкідливих речовин та їх джерел, проводити виробничий контроль за дотриманням встановлених нормативів викидів; дотримуватись правил експлуатації споруд, устаткування, призначеного для очищення і контролю викидів; забезпечувати своєчасне вивезення забруднюючих атмосферне повітря відходів з відповідної території об'єкта господарської діяльності на спеціалізовані місця складування чи захоронення таких відходів, а також на інші об'єкти господарської діяльності, що використовують такі відходи як сировину; негайно передавати інформацію про аварійні викиди, що викликають забруднення атмосферного повітря, яке

може загрожувати життю і здоров'ю людей та довкіллю, до державних органів нагляду і контролю.

Об'єктами природокористування на території промислових підприємств можуть бути водні ресурси і надра, вилучення яких здійснюється на підставі спеціальних дозволів. Згідно Водного Кодексу до водного фонду країни належать:

- 1) поверхневі води - природні водойми, водотоки, штучні водойми, канали, інші водні об'єкти;
- 2) підземні води та джерела;
- 3) внутрішні морські води і територіальне море.

До земель водного фонду належать землі, зайняті: морями, річками, озерами, водосховищами, іншими водоймами, болотами, а також островами; прибережними захисними смугами вздовж морів, річок і навколо водойм; гідротехнічними, іншими водогосподарськими спорудами і каналами, а також землі, виділенні під смуги відведення для них; береговими смугами водних шляхів. Водокористувачі мають право: здійснювати загальне та спеціальне водокористування; використовувати водні об'єкти на правах оренди. Загальне водокористування здійснюється громадянами для задоволення їх потреб безкоштовно, без закріплення водних об'єктів за окремими особами та без надання відповідних дозволів. Спеціальне водокористування - це забір води з водних об'єктів із застосуванням споруд або технічних пристроїв, використання води та скидання забруднюючих речовин у водні об'єкти; здійснюється на підставі дозволу за клопотанням водокористувача з обґрунтуванням потреби у воді, погодженим з відповідними державними органами. Для отримання дозволу на водокористування заявник надає до відповідного органу разом із загальноприйнятими документами, що характеризують підприємство, спеціальні документи: документ про узгодження питання про виділення земельної ділянки, необхідної для здійснення водокористування; генеральний план підприємства з визначенням меж землевідведення, водних об'єктів, створів забору/скиду, точок

лабораторного контролю води, водозахисних зон і прибережних захисних смуг, зон санітарної охорони, характеристики водного об'єкта; склад заходів у разі виникнення надзвичайної ситуації.

Основними елементами системи управління охороною навколишнього середовища в Україні виступають лімітування, ліцензування, сертифікація і паспортизація, що проводяться згідно екологічних вимог нормативної документації.

Лімітування - діяльність зі встановлення меж шкідливого впливу (хімічного, фізичного, біологічного тощо) на довкілля і людину чи обмежень на використання природних ресурсів. Мета лімітування полягає у затвердженні для підприємств, установ й організацій лімітів використання чи видобування природних ресурсів, лімітів викидів і скидів забруднювальних речовин у природне середовище та лімітів на утворення і розміщення відходів. Розробка лімітів ґрунтується на відповідних екологічних нормах.

Ліцензування - заходи, пов'язані з видачею ліцензії, переоформленням документів, що підтверджують наявність ліцензій, призупиненням й анулюванням ліцензій і наглядом за дотриманням ліцензіатами відповідних вимог і умов. Ліцензія - дозвіл (право) на здійснення ліцензійованого виду діяльності при обов'язковому дотриманні ліцензійних вимог і умов, виданий ліцензіуючим органом ліцензіату. Процес ліцензування відносять до одного з механізмів екологічного нормування, що виконує дві найважливіші функції: превентивну - за допомогою встановлення в ліцензії норм використання природних ресурсів, меж хімічних, фізичних і біологічних впливів, інших екологічно значимих умов на основі даних про масштаби і види діяльності; контрольну - виражається у здійсненні контролю діяльності природокористувача- ліцензіата відповідним державним уповноваженим органом. З метою контролю за якістю виробленої продукції, за дотриманням норм і вимог екологічної безпеки в процесі виробництва, запобігання шкідливого впливу забруднення довкілля на здоров'я людей вводиться система екологічної сертифікації.

В Україні створено основи законодавчої бази формування механізму екологічної сертифікації (ЗУ "Про стандартизацію", "Про підтвердження відповідності", "Про акредитацію органів з оцінки відповідності" тощо).

Екологічна паспортизація об'єктів — збирання суб'єктом господарювання узагальнених за спеціально встановленою формою даних про екологічні показники діяльності об'єкта, використання ним природних ресурсів, ступінь потенційної небезпеки для довкілля з метою підготовки управлінських рішень. Екологічний паспорт - система даних, виражених через групу стандартизованих показників, що відображають рівень використання природних й інших ресурсів і ступінь впливу на основні компоненти довкілля. Одна з основних цілей паспортизації - встановлення гранично допустимого впливу промислових об'єктів, технологій, іншої господарської діяльності на довкілля з урахуванням його фонового стану.

4.4. Висновки до розділу 4

Виробництво еластомерів є одним з найбільш значних джерел шкідливих викидів в атмосферу. Проблема утилізації відходів гуми в сучасному суспільстві залишається значно важливою, незважаючи на розвиток технології виробництва нової технологічної і в міру екологічно безпечної продукції.

Складування, утилізація та захоронення відходів економічно неефективно і екологічно небезпечно, так як при тривалому зберіганні вони можуть виділяти в навколишнє середовище речовини, здатні привести до порушення екологічної рівноваги. До того ж, на момент втрати гумовими виробами їх експлуатаційних властивостей і якостей власне полімерний матеріал зазнає вельми незначні структурні зміни, що породжує можливість і навіть необхідність їх вторинної переробки.

Найбільш перспективним представляються способи переробки відходів гумових виробів, пов'язані з їх подрібненням, так як хімічні методи, такі як

піроліз і спалювання, які призводять до знищення полімерної основи матеріалу.

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ

Охорона праці робітників на різноманітних хімічних виробництвах набуває все більш важливого значення тому, що створення нешкідливих та безпечних умов праці є важливим завданням держави.

5.1. Аналіз умов праці

5.1.1. Організація робочого місця

Робоче місце – це елементарна одиниця, просторова зона, яка закріплена за окремим працівником, для виконання певної роботи, яка оснащена засобами праці.

Робота була виконана у виробничій лабораторії науково-дослідного інституту «Еластик». Площа лабораторії становить 25 м^2 . Висота хімічної лабораторії – 3 м, отож об'єм приміщення – 75 м^3 , кількість робочих місць становить три. Згідно норм, площа одного робочого місця повинна складати не менше $4,5 \text{ м}^2$, а об'єм – не менше 15 м^3 , фактично ж площа, відведена для одного працівника в цій лабораторії складає $8,3 \text{ м}^2$ та 25 м^3 . Нормативні ж значення площі та об'єму, що приходяться на одного працівника становлять $7,5 \text{ м}^2$ та 24 м^3 відповідно [42], з чого можна зробити висновки, що робоче приміщення задовольняє вимоги.

Підлога виробничої лабораторії має бути зносостійкими, щільна, неслизька, легко очищуватись, а також " волого-, кислото- та вогнестійкою. Через підлогу в інші приміщення не повинні проникати різні шкідливі хімічні речовини, вода, мастила та гази.

Як видно з попередніх розділів в процесі виконання науково-дослідної роботи мали місце викиди шкідливих речовин та небезпечні фактори. Передбачено використання механічної та електричної енергій.

5.1.2. Мікроклімат виробничих приміщень

Температура внутрішніх поверхонь робочої зони (підлога, стіни, стеля), захисних конструкцій, технологічного устаткування, навантажених поверхонь технологічного устаткування не виходить більш ніж на 2°C за межі оптимальних величин температури повітря для даної категорії робіт.

Згідно з ДСН 3.3.6.042-99 в приміщенні лабораторії була визначена за важкістю категорія робіт - середня [43, 49]. В таблиці 5.1 представлені санітарні норми допустимих та оптимальних значень параметрів мікроклімату лабораторії на підприємстві.

Таблиця 5.1

Значення допустимих та оптимальних значень параметрів мікроклімату лабораторії на підприємстві

Період року	Температура, °C		Відносна вологість (%) на робочих місцях		Швидкість руху повітря, м/с	
	Оптимальна	Фактична	Оптимальна	Фактична	Оптимальна	Фактична
Холодний	22-24	16	60-40	55	0,1	0,2
Теплий	23-25	22	60-40	52	0,1	0,2

Коротка санітарна характеристика лабораторії наведена в таблиці 5.2.

Для попередження потрапляння парів розчинників у повітря робочої зони всі роботи з матеріалами виконуються у витяжній шафі, при переробці каучуку продукти розкладу відводяться витяжною вентиляцією встановленою над екструдером. Також щодня провітрюється все приміщення через відкриті кватирки вікон. Місцева витяжна вентиляція здійснюється за допомогою витяжних зонтів з механічним з'єднанням, передбачена тільки у виробничій лабораторії. Для визначення температури повітря та відносної вологості в

лабораторіях використовувався термогігрометр EMOS E0114, швидкість руху повітря – кататермометром.

Таблиця 5.2

Коротка санітарна характеристика виробничих лабораторій

Назва виробничої ділянки	Шкідливі речовини, що виділяються, причини їх виділення	ГДК шкідливої речовини у повітрі робочої зони, мг/м ³	Клас небезпечності шкідливої речовини	Засоби індивідуального захисту: тип, марка, ГОСТ	Засоби долікарняної допомоги	Методи контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони
Виробнича лабораторія	Сірка	6	4	ГОСТ 12.1.007-76	Вихід із зони отруєної атмосфери, інгаляція киснем. За потреби штучне дихання	Індикаторною трубкою
	Технічний вуглець (сажа)	4	3			
	Дибутилфт алат	0,5	2			

5.1.3. Виробниче освітлення

Роботи в лабораторії за зоровими умовами відносяться до розряду IVa.

Для даної виробничої лабораторії обрано бокове двостороннє природне освітлення, а також штучне – комбіноване.

Обладнання для технічного контролю виробництва розташоване в приміщенні лабораторії з площею 20х48 м. Для освітлення такої площі недостатньо природного освітлення, тому воно доповнюється штучним. В приміщенні лабораторії передбачені наступні системи освітлення: робоче/чергове та аварійне. Напруга живильної мережі робочого і чергового освітлення 380/220 В, аварійного – 12 В [44, 49].

Освітлення регламентується нормами ДБН В.2.5-28-06, що представлені в таблиці 5.3 [46].

Таблиця 5.3

Норми параметрів освітлення

Характеристика роботи зору	Розряд роботи зору	Освітленість при штучному освітленні, лк		Природне бічне освітлення КЕО %	Суміщене при бічному освітленні ϵ_n^{III} %
		Нормативне	Фактичне		
середньої точності	IVa	300÷500	480	1,2	0,9

Штучне освітлення в цеху здійснюється за допомогою газорозрядних ламп низького тиску.

Фактичне значення суміщеного освітлення складає 480 лк. Мінімальна освітленість робочої поверхні (300 ÷ 500) лк. Отже, освітленість в лабораторії задовольняє вимогам.

Для аварійного й евакуаційного освітлення передбачене застосування ламп розжарювання. Світильники аварійного освітлення під'єднані до мережі незалежної від мережі робочого освітлення. Контроль освітленості здійснюється люксометром типу Ю-116 не менше 1 разу в рік, а також після ремонту приміщень. Для підтримання освітлення на оптимальному рівні 4 рази на рік виконується очищення вікон та плафонів.

Яскравість вимірюється за допомогою фотометрів [46].

5.1.4. Виробничий шум та вібрації

В приміщенні лабораторії основними джерелами шуму з устаткування є: шум, обумовлений коливаннями деталей машин і їх взаємним переміщенням; стукіт в зазорах між деталями; шум, що виникає при роботі електродвигунів, редукторів.

Крім цього джерелами шуму є вентилятори загального дуття та охолодження електродвигунів, електроприводи обладнання [49].

В даній лабораторії також є джерела, що викликають вібрацію. До них відносяться габаритне устаткування і його вузли, які обертаються з великою швидкістю, такі як валки.

Відповідно до ДСН 3.3.6.0.37-99 допустимий рівень звуку в на постійних робочих місцях у виробничих приміщеннях та на території підприємств складає 80 дБА, а рівень шуму за даними практики складає 63 дБА, тобто в межах норми.

Для зменшення шкідливого впливу шуму передбачаються наступні заходи: внутрішні поверхні облицьовані звукобирними матеріалами [48].

Пропонується також забезпечення персоналу засобами індивідуального захисту, такими як беруші.

Для зменшення шкідливого впливу вібрації використовуються вібропоглиначі коврики.

5.1.5. Електробезпека

Основними причинами ураження електричним струмом є:

- поява напруги на металевих конструктивних частинах електричного устаткування в результаті: пошкодження ізоляції струмоведучих частин; замикання фази електромережі на землю; падіння дроту, що знаходиться під напругою на конструктивні частини електроустаткування;

- виникнення напруги кроку на ділянці землі, де знаходиться людина.

Лабораторія за ступенем небезпеки ураження людей електричним струмом відноситься до класу підвищеної небезпеки, оскільки в лабораторії струмопровідна підлога [49].

В приміщенні лабораторії передбачено живлення електроустаткування від трифазної 4-х провідної електричної мережі змінного струму промислової частоти із глухозаземленою нейтраллю напругою 380/220 В.

Для забезпечення електробезпеки в лабораторії застосовують наступні заходи: занулення електроустаткування; захист електропроводки від механічних ушкоджень прокладкою проводів у металевих трубах; установка електроустаткування відповідно до умов навколишнього середовища, закриті пилонепроникні електродвигуни та світильники; захисне відключення електроустаткування; електрозахистні засоби: діелектричні рукавички, інструменти з ізолюючими рукоятками, покажчики напруги, подвійна ізоляція. Також, у відповідності з правилами захисту від статичної електрики відносна вологість в робочому приміщенні не нижче 50% (ГОСТ 12.1.005). Робочі місця повинні бути забезпечені гумовими килимками [49].

5.1.6. Пожежна безпека

Приміщення лабораторії знаходиться в цеху виробництва, який є важкогорючою конструкцією, оскільки вона виконана із важкогорючих

матеріалів та захищена облицюванням з негорючих матеріалів (силікатна цегла).

В лабораторії горючими елементами є пластикові двері, віконні рами і прорізи, покрівля, шаф, фарба на устаткуванні. Відповідно до СНиП 2.09.02-85 цех (в якому знаходиться лабораторія), який розглядається відноситься до категорії Г та II ступеня вогнестійкості. Протипожежні розриви при такій ступені вогнестійкості не нормуються.

Проводиться відповідний підбір будівельних матеріалів, розрахунок несучих конструкцій, елементів і будівель в цілому забезпечують міцність і стійкість не тільки в нормальних умовах, але й в умовах підвищеної температури, яка може виникнути при пожежі.

В лабораторії несучі елементи спроектовані негорючими з межею вогнестійкості в 1 годину.

Для гасіння виниклої пожежі передбачений внутрішній протипожежний водопровід. Первинні засоби пожежогасіння розташовані на стінах на висоті не більше 1,5 м від рівня підлоги і не менш 1,2 м від дверей. План евакуації знаходиться в коридорі, на них позначено місце розташування вогнегасників та пожежних гідрантів. В приміщенні лабораторії наявні плани евакуації при пожежі.

Будівля, в якій знаходиться лабораторія, захищена від прямих ударів блискавки, електростатичної та електромагнітної індукції та від заносу високих потенціалів блискавководводами стрижневого типу.

На рис. 5.1. наведений план евакуації з лабораторії у випадку пожежі.

При виникненні пожежі персонал, працюючий на ЛБВ, повинен:

- негайно зупинити електропостачання агрегатів ЛБВ;
- прийняти заходи для ліквідації займання первинними засобами пожежогасіння (вогнегасник, кошма тощо), доповісти керівництву (начальнику дослідної дільниці, головному інженеру, керівнику внутрішньої пожежної команди) про події;
- евакуювати людей та при можливості товарно-матеріальні цінності;

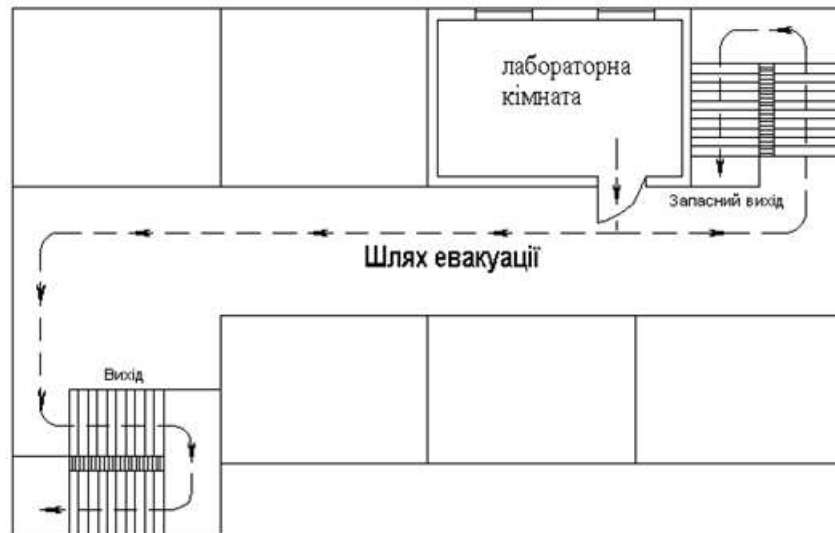


Рис. 5.1. План евакуації

При виникненні пожежі персонал, працюючий на ЛБВ, повинен:

- негайно зупинити електропостачання агрегатів ЛБВ;
- прийняти заходи для ліквідації займання первинними засобами пожежогасіння (вогнегасник, кошма тощо), доповісти керівництву (начальнику дослідної ділянки, головному інженеру, керівнику внутрішньої пожежної команди) про події;
- евакуювати людей та при можливості товарно-матеріальні цінності;

У випадку аварії (виникнення сторонніх шумів, стуків, самовільна зупинка машини МЧХ-32 або транспортерної стрічки, відсутності водо- або електропостачання, відключення витяжної вентиляції) персонал, що працює на ЛБВ, повинен:

- зупинити завантаження вулканізатора гумовим профілем та машину МЧХ-32 гумовою стрічкою;
- відключити нагрів вулканізатора, зупинити машину МЧХ-32, після виходу всього звулканізованого профілю зупинити транспортер вулканізатора, в разі відключення електропостачання включити аварійне освітлення ділянки, виключити всі електроспоживаючі агрегати ЛБВ;
- доповісти керівництву (начальнику дослідної ділянки, головному інженеру) та слюсарю по ремонту обладнання про події.

У випадку необхідності перевірки камер вулканізатора під час роботи на відсутність звисання гумового профілю з транспортерної стрічки оператор ЛБВ повинен:

- зупинити подачу гумового профілю у вулканізатор;
- зупинити завантаження гумовою стрічкою машину МЧХ-32;
- виключити нагрів вулканізатора та вентилятор циркуляції вулканізаційних газів;
- одягнувши теплозахисні рукавички провести огляд камер вулканізації шляхом відкривання рухомих дверей, під час відкривання дверей слід остерігатися термічних опіків від вулканізаційних газів;
- при необхідності прибирання звислого гумового профілю або інших предметів, які заважають руху транспортерної стрічки, слід використовувати металевий гак з довжиною ручки не менше 0,5 м;
- остаточне очищення вулканізатора проводять після закінчення роботи і його охолодження.

5.2. Розрахунок теплового випромінювання

Основним джерелом теплового випромінювання в лабораторії є поверхня черв'ячного пресу та лабораторні валки. Температура зовнішніх стінок корпусу при переробці поліетилену складає 100 °С, відповідно з ДСН 3.3.6.042 – 99 допустима температура в приміщенні в теплий період часу від 13°С до 23°С та в холодний від 15°С до 29°С [47].

Інтегральна інтенсивність інфрачервоного опромінення від нагрітих поверхонь технологічних установок, освітлювальних приладів, інсоляції (сонячної радіації) на робочих місцях не перевищує, Вт/м²:

- при опроміненні поверхні тіла людини 50% і більше – 35;
- при опроміненні від 25% до 50% – 70;

- при опроміненні до 25% – 100 [44].

Інтенсивність теплового випромінювання може бути розрахована за наступною формулою:

$$Q = 0,78 \cdot F \left[\left(\frac{T_0}{100} \right)^4 - 110 \right] / L^2 \quad (5.1)$$

$$Q = 0,78 \cdot 17,255 \left[\left(\frac{150 + 273}{100} \right)^4 - 110 \right] / 3^2 = 314 \text{ Вт} / \text{м}^2$$

$$Q = 3,14 \text{ кВт} / \text{м}^2$$

де Q – інтенсивність теплового випромінювання, Вт/м²;

F – площа випромінюваної поверхні, м²;

T_0 – температура випромінюваної поверхні, °K;

L – відстань від випромінюваної поверхні, м.

Можна зробити висновок, що інтенсивність теплового випромінювання 3,14 кВт/м² безпечна [50].

5.3. Висновки до розділу 5

Експериментальна частина виконана з урахуванням вимог охорони праці та пожежної безпеки.

Всі рішення прийняті в роботі, відповідають вимогам охорони праці та пожежної безпеки.

На основі аналізу шкідливих і небезпечних факторів розроблено заходи і засоби щодо забезпечення здорових, безпечних умов праці, пожежної безпеки та безпеки в надзвичайних ситуаціях [48, 49].

ВИСНОВКИ

1. Встановлен, що гумові композити, які містять вуглецеві нанотрубки, характеризуються підвищеною міцністю при розриві і термостійкі. Крім того, гумові композити, модифіковані вуглецевими нанотрубками, відрізняються більш високим зростанням модуля пружності і твердістю в порівнянні з не модифікованими.

2. Таким чином, введення ВНТ в кількості 0.1-5.0 мас.% в каучукові композиції приводять до суттєвого підвищення міцнісних характеристик та термостійкості композитів.

3. Показана ефективність застосування багат шарових вуглецевих нанотрубок в якості наповнювача гумової суміші, що свідчить про те, що ВНТ є ідеальним наповнювачем для композитів на основі полімерів різного хімічного складу і будови.

4. Властивості полімерних нанокомпозитів, наповнених ВНТ, залежать від багатьох факторів, зокрема від типів полімерної матриці та ВНТ, кількості домішок у ВНТ, співвідношення довжини та діаметра ВНТ, взаємодії полімер–наповнювач, ступеня розподілу та орієнтації в композиті наповнювача, параметрів формування композиту.

СПИСОК БІБЛЮГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Э.Г. Раков, Нанотрубки и фуллерены: Учебн. Пособие (Унфверситетская книга, Логос, Москва, 2006).
2. Э.Г. Раков, «Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон,» Рос. хим.ж., 12-20 (2004).
3. И.В. Золотухин, «Углеродные нанотрубки,» Соросовский образовательный журнал., 111-115 (1999).
4. А.В. Елецкий, «Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе», Успехи физических наук., 233-274 (2007).
5. Ю.Е.Лозовик, А.М. Попов, «Свойства и нанотехнологические применения нанотрубок», Успехи физических наук., 786-799 (2007).
6. Липатов Ю.С. Будущее полимерных композиций. Киев: Наукова думка, 1984. 136 с.
7. Клинков А.С. Проектирование смесителей периодического действия при получении композитов заданного качества из отходов термопластов. / М.: Издательский дом «Спектр», 2012. – 196 с.
8. Бородулин А. С. Наномодификаторы для полимерных композиционных материалов. Все материалы. Энциклопедический справочник. Наноматериалы. С.51-57.
9. Комков М. А., Тарасов В. А. Технология намотки композитных конструкций ракет и средств поражения: Учеб. пос. М: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. 431 с.
10. Захарченко П.И. Справочник резинщика. Материалы резинового производства / П.И. Захарченко, Ф.И. Яшунская, В.Ф. Евстратов. – М.: Химия, 1971. – 587 с.
11. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. Пер. с англ. М.: Мир, 1965. - 256 с.

12. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-Пресс, 1997. - 718 с
13. Корнев А.В. Технология эластомерных материалов: Учеб. для вузов / А.В. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. – М.: Издательство «Эксим», 2000. – 288 с.
14. Юровский В.С. Научные основы разработки уплотнений валов и пути совершенствования их качества / В.С. Юровский // Диссертация в виде научного доклада. – М.: МИТХТ, 1994. – 64 с
15. Титорский И.А. Химическая модификация эластомеров / Титорский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г. – М.: Химия, 1993. – 304 с.
16. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю. Керча [та ін.]. – Киев: Наукова думка, 1989. – 230 с.
17. Башкатов Т. В. Технология синтетических каучуков / Т. В. Башкатов, Я. Л. Жигалин.- Л.: Химия, 1987. – 360 с.
18. Морозостойкая резиновая смесь с терморасширенным графитом: Пат. РФ № 2356918 / М.Д. Соколова, М.Л. Ларионова, Р.Ф. Биклибаева, Ч.Н. Барников, Л.Я. Морова. – 2009, Бюл. №15/
19. Гаркуша О.М., Махно С.М., Приходько Г.П. Структурні особливості та властивості полімерних нанокompозитів при низьких концентраціях наповнювача Хімія, фізика та технологія поверхні.- 2010. Т.1, №.1.- С.103-110.
20. Э.Г. Раков, Нанотрубки и фуллерены: Учебн. Пособие (Универсальная книга, Логос, москва, 2006)/
21. Э.Г. Раков, «Пилолитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон», Рос. хим. ж., 12-20 (2004).
22. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур// Усп. физ. наук. —2004. —Т.174, № 11. —С. 1191—1231.
23. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. —М.: Машиностроение, 2008. —320 с.

24. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Усп. физ. наук.- – 2002.– Т.172, №4. – С.401– 438.
25. Е.М. Руденко, І.В. Короташ, В.Ф. Семенюк, та ін. Установка для прецензійного іонно-плазмового формування вуглецевих нанотрубок в єдиному вакуумно-технологічному циклі. // Наука та інновації. - 2009. - Т. 5. № 5. - С. 5—8/
26. Sukhadolou A.V., Ivakin E.V., Ralchenko et al. Thermal conductivity of CVD diamond at elevated temperatures. // Diam. Relat. Mater. – 2005. –V. 14. – P. 589–593.
27. Хаврусь В.О., Луньов М.К., Стрижак П.Є. та ін. Каталітичний синтез вуглецевих нанотрубок та їх адсорбційні властивості. // Вісник НАУ. - 2005. - №1.- С. 207210/
28. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // Успехи физических наук.– 1997. – Т. 167, № 7. – С. 751 – 774.
29. Воробьева Е.А., Бачурин К.Е., Макунин А.В., Чеченин Н.Г. Синтез и исследование нанокомпозитов с включением углеродных нанотрубок. Труды XII Межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине», Москва 21-22 ноября 2011.
30. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3. Пер. с англ. М.: Мир, 1988. С. 18-22.
31. Титорский И.А. Химическая модификация эластомеров / Титорский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г. – М.: Химия, 1993. – 304 с.
32. Структурно-химическая модификация эластомеров / Ю. Керча [та ін.]. – Киев: Наукова думка, 1989. – 230 с//
33. Дик Дж. С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
34. ГОСТ 270-75 «Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении».

35. ГОСТ 263-75 «Резина. Метод определения твердости по Шору А».
36. Ю.І. Семенцов, М.Л. Пятковський та ін. «Еластомеры, наполненные многостенными углеродными нанотрубками. Физикохимические и механические свойства», Хімічна промисловість України. 25-32 (2009).
37. ТУ 38 0051166-98 «Смеси резиновые для деталей авиационной техники».
38. Захаров Н. Д. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе / Н.Д. Захаров. - М.: Издательство «Химия», 1978. – 272 с.
39. Ісаєнко В. М. Екологія та охорона навколишнього середовища. Дипломне проектування: Навч.посіб. / Ісаєнко В. М., Криворотько В. М., Франчук Г. М. – К.: Книжкове вид-во НАУ, 2005. – 192 с.
40. Ісаєнко В. М. Екологія та охорона навколишнього середовища. Дипломне проектування: Навч.посіб. / Ісаєнко В. М., Криворотько В. М., Франчук Г. М. – К.: Книжкове вид-во НАУ, 2005. – 192 с.
41. Безпека життєдіяльності. Метод.вказівки до виконання практичних, інд.робіт та ДКР. К.: КПІ. – 2007. – 120 с.
42. Гігієнічні нормативи ГН 3.3.5-8-6.6.1-2002 «Гігієнічна класифікація праці за показниками шкідливості та небезпечності факторів виробничого середовища, важкості та напруженості трудового процесу». Затверджено наказом Міністерства охорони здоров'я України від 27.12.2001 № 528.
43. ДСН 3.3.6.042–99. «Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень».
44. Постанова Кабінету Міністрів України № 368 від 24.03.2004 р. «Про затвердження Порядку класифікації надзвичайних ситуацій техногенного та природного характеру за їх рівнями».
45. ДБН В.2.5-28-06 «Інженерне обладнання будинків і споруд / Природне і штучне освітлення».

46. Положення щодо розробки планів локалізації та ліквідації аварійних ситуацій і аварій. Наказ Державного комітету України з промислової безпеки, охорони праці та гірничого нагляду № 224 від 01.10.2007 р.
47. ДСН 3.3.6.037–99 «Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку».
48. ДСН 3.3.6.039–99 «Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації».
49. Михайлюк В.О., Халмурадов Б.Д. Цивільна безпека: Навч. посіб. – К.: Центр навчальної літератури, 2008. – 168 с.
50. Русаловський А.В. Основи охорони праці: Навчально-методичне видання. Київ 2006 р.
51. Синдо Дайзуке. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. - Москва: Техносфера, 2006.
52. Грудин Б. Н. Моделирование и анализ изображений в электронной и оптической микроскопии. - Владивосток: Дальнаука, 2001
53. Иевлев В. М. Просвечивающая электронная микроскопия неорганических материалов. - Воронеж: Воронеж. гос. техн. ун-т, 2003.
54. А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин, «Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур». Издательство Машиностроение-1, Москва, 2007.